



**Kemian tekniikan korkeakoulu
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma**

Otto Perttala

**KUONAN MUODOSTAMAN AUTOGEENIVUORAUKSEN REAKTIOT
UUNIN SEINÄLLÄ**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 6.10.2014.**

Valvoja

Professori Pekka Taskinen, Aalto CHEM

Ohjaajat

**DI Mikael Jåfs, FM Jouni Pihlasalo Outotec (Fin-
land) Oy ja DI Niko Hellstén, Aalto CHEM**

Tekijä Otto Perttala

Työn nimi Kuonan muodostaman autogeenivuorauksen reaktiot uunin seinällä

Laitos Materiaalitekniikan laitos

Professuuri Metallurgia

Professuurikoodi MT-37

Työn valvoja Pekka Taskinen

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Mikael Jäfs, Jouni Pihlasalo, Niko Hellstén

Päivämäärä 06.10.2014

Sivumäärä 100+138

Kieli suomi

Tiivistelmä

Työn tarkoituksena oli tutkia kokeellisesti, miten kuparin liekkisulatuksessa kylmän metallipinnan päälle muodostuneen kuonan autogeenikerroksen, eli freeze liningin rakenne muuttuu ja kehittyy yli 1 h altistuksella, uunin kuumalla pinnalla ja arvioida näin prosessilämpötilaa matalamman hehkutuslämpötilan ja eri hehkutusaikojen vaikutuksia freeze liningin mikrorakenteisiin eri pitoisissa näytteissä.

Hehkutettavia, eri kuparipitoisuuden omaavia näytteitä oli kaikkiaan kuutta erilaista. Näytteiden kuparipitoisuudet vaihtelivat välillä 21,5–38,0 p-%. Kustakin näytteestä leikattiin kaksi näytepalaa, joista toista hehkutettiin yhden vuorokauden ajan ja toista kahdeksan vuorokautta. Hehkutuksiin valittiin 900 °C:n lämpötila. Hehkutukset suoritettiin vaakatasossa olevalla, piikarbidivastuksella (SiC) kuumennettavalla putkiuunilla, argon-atmosfäärissä (99,99 % Ar). Hehkutuksen jälkeen näytekappaleet sammutettiin hiljalleen huoneenlämmössä. Tämän jälkeen kukin näyte kuvattiin SEM:llä ja valituista kohdista otettiin alkuaineanalyysit EDS-menetelmällä. Yhden vuorokauden hehkutettua näytettä, kahdeksan vuorokautta hehkutettua näytettä ja hehkuttamatonta näytettä verrattiin lopuksi keskenään, jotta saataisiin selville mahdolliset hehkutuksen aiheuttamat muutokset mikrorakenteissa.

Tärkeimpänä havaintona työssä voidaan pitää delafossiitin määrällinen kasvu hehkutuksen johdosta. Näytteissä, joissa esiintyi delafossiittineulasia, huomattiin myös neulasten kutistumista hehkutusajan kasvaessa. Delafossiitin määrällisen kasvun johdosta magnetiitin määrä pieneni näytteissä. Hehkutus vaikutti myös kuparioksidin määrään kasvattavasti. Tämä näkyi etenkin lasimatriisin seassa olevien kuparioksidirakeiden kasvuna.

Merkittävä havainto tutkimustuloksista tehtiin kuparioksidin tunkeutumisesta vuoraustiileen korkeakuparisissa näytteissä. Hehkutuksen johdosta kuparioksidi tunkeutui vuoraustiileen yhä syvemmälle ja yhä suurempina määrinä.

Avainsanat freeze lining, delafossiitti, magnetiitti, kuparioksidi, hehkutus

Author Otto Perttala			
Title of thesis Reactions of Freeze-Lining on Furnace's Surface			
Department Department of Materials Science and Engineering			
Professorship Metallurgy		Code of professorship MT-37	
Thesis supervisor Pekka Taskinen			
Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) Mikael Jáfs, Jouni Pihlasalo, Niko Hellstén			
Date 06.10.2014		Number of pages 100+138	Language Finnish

Abstract

The objective of the thesis was to study experimentally how a freeze-lining structure, which was formed on cold metal surface, changes or develops with over one hour of annealing at a temperature lower than normal process conditions on hot surface of copper flash smelting furnace. Duration of annealing and sample compositions were taken into consideration when the assessment of samples' microstructure took place.

There were six samples to be annealed with different compositions. The copper concentrations of the samples varied between 21.5-38.0 wt%. From each of the samples, two pieces were cut for annealing. First of the pieces was annealed for 24 hours and the second for 192 hours. An annealing temperature of 900 °C was chosen. The actual annealing took place in a horizontal tube furnace with silicon carbide resistor in argon atmosphere (99.99 % Ar). The hot samples were let to cool down slowly in normal atmosphere after the annealing. Images were then taken from the annealed samples with SEM, and EDS analysis was performed for specific parts of the samples in order to find out the element composition. Lastly, the 24 hour, the 192 hour, and unannealed samples were compared together to see if there was any changes or development in the microstructure due to the annealing.

The most significant finding of the thesis was growth of delafossite in the samples due to annealing. Also, in the samples where delafossite needles were present, shrinkage of the needles were detected, as a consequence of the annealing. Because of the increase of the delafossite, the fraction of magnetite in the samples decreased. The annealing affected also the growth of the copper oxide. The increased quantity of the copper oxide manifested itself especially in more sizeable copper oxide grains in the glass matrix in the annealed samples.

A noteworthy observation was made in copper oxide penetration of refractory lining with the high copper concentration samples. Due to the extended annealing, the copper oxide penetrated the refractory lining more intensively and with larger quantities.

Keywords freeze-lining, delafossite, magnetite, copper oxide, annealing

Alkusanat

Tämän diplomityön on tilannut ja rahoittanut Outotec (Finland) Oy. Työ tehtiin Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun Materiaalitekniikan laitoksella, metallurgisen termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmässä aikavälillä 10.3.–26.9.2014.

Työn valvojana toimi professori Pekka Taskinen Aalto-yliopistosta. Haluan kiittää Pekkaa kärsivällisestä ja asiantuntevasta opastuksesta, hyvistä neuvoista ja kannustuksesta työn eri vaiheissa. Ohjaajina toimivat diplomi-insinööri Mikael Jåfs Outoteciltä, filosofian maisteri Jouni Pihlasalo Outoteciltä ja diplomi-insinööri Niko Hellstén Aalto-yliopistolta. Haluan kiittää heitä opastuksesta ja hyvistä vinkeistä työn toteutuksessa ja kirjoitustyössä. Kiitos kuuluu myös koko TDM-tutkimusryhmälle avustuksesta pulmien ratkomisessa työn eri vaiheissa.

Lämmin kiitos kuuluu myös perheelle suuresta tuesta, pitkämielisyydestä ja ymmärryksestä opiskelujen eri vaiheissa. Mielenpitoenne ja tukenne ovat olleet erityisen arvokkaita matkan varrella. Ilman teitä en olisi onnistunut.

Otto Perttala

Espoossa 6.10.2014

Sisällys

1	Johdanto.....	1
2	Katsaus SKS- teknologian laite- ja prosessitekniikkaan kuparin valmistuksessa	2
2.1	Tausta	2
2.2	Uunin pääkomponentit	3
2.2.1	Hormijärjestelmän yhteneväisyyksiä muihin teknologioihin.....	5
2.3	Kuvaus prosessista.....	7
2.4	Uunin reaktiomekanismit	8
2.5	Referenssit.....	9
3	Kupari-rauta-happi systeemi.....	11
3.1	Freeze liningin faasit.....	11
3.2	Binäärisysteemit	12
3.2.1	Cu-Fe systeemi	12
3.2.2	Fe-O systeemi.....	13
3.2.3	Cu-O systeemi	13
3.3	Cu-Fe-O systeemi.....	14
4	Laitteisto ja käytetyt menetelmät.....	23
4.1	Pyyhkäiselektronimikroskooppi	23
4.1.1	Periaate	23
4.1.2	Toiminta	24
4.1.3	Rakenne.....	24
4.2	Energiadiispersiivinen menetelmä (EDS)	26
4.3	Näytteen valmistus.....	27
4.3.1	Leikkaus	27
4.3.2	Epoksinapin valmistaminen	29
4.3.3	Hionta ja kiillotus.....	30
4.3.4	Hiilipinnoitus	32
4.4	Hehkutusuuni	33
4.4.1	Termoelementti	33
4.4.2	Kaasujärjestelmä	34
4.5	SEM-tutkimus	35

5	Kokeellinen osa – SEM tutkimukset.....	36
5.1	Näyte 1/24h.....	36
5.1.1	Kylmä pinta.....	37
5.1.2	Kylmän pinnan ja keskivaiheen välinen rajapinta.....	38
5.1.3	Keskivaihe.....	39
5.1.4	Kuuma pinta	40
5.2	Näyte 2/24h.....	40
5.2.1	Kylmä pinta.....	41
5.2.2	Keskikohta	45
5.2.3	Kuuma pinta	46
5.3	Näyte 3/24h.....	47
5.3.1	Kylmä pinta.....	48
5.3.2	Kylmän ja keskivaiheen rajapinta.....	48
5.3.3	Keskivaihe.....	49
5.3.4	Kuuma pinta	50
5.4	Näyte 4/24h.....	51
5.4.1	Kylmä pinta.....	51
5.4.2	Keskivaihe.....	52
5.4.3	Kuuma pinta	52
5.5	Näyte 5/24h.....	53
5.5.1	Kylmä pinta.....	54
5.5.2	Keskivaihe.....	54
5.5.3	Kuuma pinta	55
5.6	Näyte 6/24h.....	56
5.6.1	Kylmä pinta.....	56
5.6.2	Keskivaihe.....	57
5.6.3	Kuuma pinta	57
5.7	Näyte 1/192h.....	58
5.7.1	Kylmä pinta ja rajapinta	58
5.7.2	Keskivaihe.....	59
5.7.3	Kuuma pinta	60

5.8	Näyte 2/192h.....	61
5.8.1	Kylmä pinta.....	61
5.8.2	Keskivaihe.....	62
5.8.3	Kuuma pinta	63
5.9	Näyte 3/192h.....	64
5.9.1	Kylmä pinta.....	64
5.9.2	Keskivaihe.....	65
5.9.3	Kuuma pinta	66
5.10	Näyte 4/192h	66
5.10.1	Kylmä pinta.....	67
5.10.2	Keskivaihe.....	67
5.10.3	Kuuma pinta	68
5.11	Näyte 5/192h	69
5.11.1	Kylmä pinta.....	69
5.11.2	Keskivaihe.....	70
5.11.3	Kuuma pinta	71
5.12	Näyte 6/192h	71
5.12.1	Kylmä pinta.....	72
5.12.2	Keskivaihe.....	72
5.12.3	Kuuma pinta	73
6	Tulosten tarkastelu	74
6.1	Näyte 1	74
6.2	Näyte 2	77
6.3	Näyte 3	81
6.4	Näyte 4	84
6.5	Näyte 5	85
6.6	Näyte 6	88
7	Johtopäätökset ja yhteenveto	92
8	Jatkotutkimusehdotukset	94
9	Lähdeluettelo	95
	Liite 1: Ajopäiväkirja	101

Liite 2: Näyte 1/24h panoraama	107
Liite 3: Näyte 1/24h lisäkuvat	109
Liite 4: Näyte 1/24h alkuaineanalyysit.....	112
Liite 5: Näyte 2/24h panoraama	117
Liite 6: Näyte 2/24h lisäkuvat	120
Liite 7: Näyte 2/24h alkuaineanalyysit.....	131
Liite 8: Näyte 3/24h panoraama	141
Liite 9: Näyte 3/24h lisäkuvat	144
Liite 10: Näyte 3/24h alkuaineanalyysit.....	147
Liite 11: Näyte 4/24h panoraama	153
Liite 12: Näyte 4/24h lisäkuvat	155
Liite 13: Näyte 4/24h alkuaineanalyysit.....	158
Liite 14: Näyte 5/24h panoraama	163
Liite 15: Näyte 5/24h lisäkuvat	165
Liite 16: Näyte 5/24h alkuaineanalyysit.....	166
Liite 17: Näyte 6/24h panoraama	171
Liite 18: Näyte 6/24h lisäkuvat	173
Liite 19: Näyte 6/24h alkuaineanalyysit.....	176
Liite 20: Näyte 1/192h panoraama	181
Liite 21: Näyte 1/192h lisäkuvat	183
Liite 22: Näyte 1/192h alkuaineanalyysit.....	184
Liite 23: Näyte 2/192h panoraama	189
Liite 24: Näyte 2/192h lisäkuvat	191
Liite 25: Näyte 2/192h alkuaineanalyysit.....	195
Liite 26: Näyte 3/192h panoraama	200
Liite 27: Näyte 3/192h lisäkuvat	202
Liite 28: Näyte 3/192h alkuaineanalyysit.....	205
Liite 29: Näyte 4/192h panoraama	210
Liite 30: Näyte 4/192h lisäkuvat	212
Liite 31: Näyte 4/192h alkuaineanalyysit.....	215
Liite 32: Näyte 5/192h panoraama	220

Liite 33: Näyte 5/192h lisäkuvat	221
Liite 34: Näyte 5/192h alkuaineanalyysit.....	224
Liite 35: Näyte 6/192h panoraama	229
Liite 36: Näyte 6/192h lisäkuvat	231
Liite 37: Näyte 6/192h alkuaineanalyysit.....	234

1 Johdanto

Kuparin liekkisulatuksessa (engl. flash smelting) reaktorin vuorauksiin kohdistuu kemiallista, termistä sekä mekaanista rasitusta, johtuen erittäin korkeista prosessilämpötiloista (1300 - 1500 °C). Etenkin kuparikuona on vuorausten kannalta erittäin kuluttavaa, johtuen sen taipumuksesta tunkeutua vuoraustiileen. Tämän päivän liekkisulatustekniikassa kuonan ja reaktorin vuorausten väliin pystytään muodostamaan jäähdytys-elementtien avulla vuorausta suojeleva freeze lining, eli autogeenivuoraus. Freeze liningin toimivuudesta normaaleissa prosessiolosuhteissa on olemassa laajaa näyttöä, mutta vuorauksen toimivuutta normaalia prosessilämpötilaa alemmissa lämpötiloissa on tutkittu vain vähän. Kyseinen tutkimus on tärkeää, koska reaktorin huoltotoimenpiteiden takia prosessilämpötilaa on yleensä laskettava.

Työ koostuu kirjallisesta osasta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisessa osassa luotiin yleinen katsaus kiinalaiseen SKS-sulatusteknologiaan, käsiteltiin freeze liningin kannalta tärkeää termodynaamista kupari-rauta-happi systeemiä sekä esiteltiin kokeellisessa osuudessa käytetty laitteisto. Työn kokeellisen osuuden tavoitteena oli tutkia freeze liningin käyttäytymistä eri kuparipitoisuuksilla, normaalia prosessilämpötilaa matalammassa lämpötilassa ja pohtia miten eri altistusajat kyseisellä lämpötilalla vaikuttavat sen mikrorakenteeseen. Koelämpötilaksi valittiin 900 °C ja hehkutusajoiksi valittiin yksi vuorokausi sekä kahdeksan vuorokautta. Näytteiden kuparipitoisuudet vaihtelivat välillä 21,5-38,0 p-%. Kyseisten valintojen katsottiin kuvaavan parhaiten reaktorin huoltotoimenpiteiden olosuhteita. Näytteet valmistettiin Kallialan diplomityössä (Kalliala 2014) saaduista koekappaleista. Kallialan kokeet suoritettiin niin sanotulla kylmäsormi-menetelmällä, jossa vesijäähdytteinen sondi (engl. cold finger) upotetaan sulaan kuonaan. Termisestä lämpöepätasapainosta johtuen, jähmettyy jäähdytetylle sondin (tai holkin) ulkopinnalle freeze lining.

Työn tilaajana Aalto-yliopistolta toimi Outotec (Finland) Oy. Yritys on merkittävä maailmanlaajuinen teknologiatoimittaja metalli- ja kaivosalalla. Outotec muun muassa suunnittelee ja rakennuttaa metallurgisia uuneja sekä näihin liittyviä jäähdytysjärjestelmiä.

2 Katsaus SKS- teknologian laite- ja prosessitekniikkaan kuparin valmistuksessa

2.1 Tausta

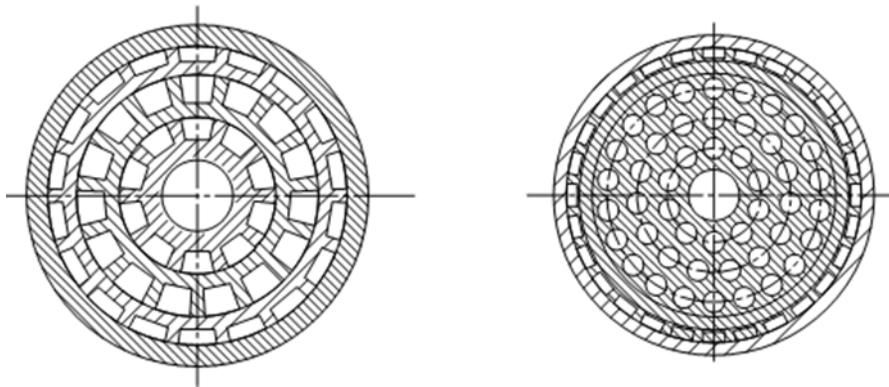
Tässä osiossa tarkastellaan teknologiaa, jonka kehitys alkoi 1980-luvulla Kiinassa. Kyseisen vuosikymmenen lopulla Shuikoushan Mining Corporation-niminen yritys rakensi pilottitehtaan lyijyn kylpysulatuksen tutkimista varten. Vuonna 1992 kyseinen yritys alkoi tutkia yhdessä ENFI:n (Beijing Central Engineering and Research Institute for Non-ferrous Metallurgical Industries) kanssa menetelmän soveltuvuutta kuparin sulatuksessa hyväksikäyttäen 1980-luvulla tehtyä pilottitehtaan installaatiota. (Baojun et al. 2013) Myöhemmin, 2000-luvulla, Dongying Fangyuan Nonferrous Metals Company:n ja muiden kiinalaisten toimijoiden toimesta rakennettiin lisää kuparin sulatukseen erikoistuneita, mittakaavaltaan lähinnä pilottitehtaita (Xiaohong et al. 2013). Näiden pilottitehtaiden kuparinvalmistusprosessia kutsutaan yleisesti SKS-menetelmäksi tai – tekniologiaksi. Tämä osio tarkastelee pilottitehtaiden raporttien valossa menetelmän laite- ja prosessitekniikkaa kuparin valmistuksessa.

SKS-teknologia voidaan lukea kylpysulatusmenetelmiin (engl. bath smelting) (Cheng et al. 1999). Menetelmässä sulatus- sekä konvertointivaihe tapahtuvat pääsääntöisesti sulassa tai ´sulakylvyssä´. Syötettävä rikaste tulee kosketuksiin silikaattisen kuonan ja sulan kuparikiven kanssa. Sula konvertoituu puhalletun ilman tai happirikastetun ilman ansiosta. Ilma tai happirikastettu ilma puhalletaan reaktoriin joko hormeista (engl. tuyeres) tai lansseista (engl. lances). Hapettava ilma voidaan puhalttaa reaktoriin sen päältä, alapuolelta tai sivulta. Kiinalaisessa kylpysulatusmenetelmässä happirikastettu ilma puhalletaan reaktoriin happihormeilla kylvyn alapuolelta. Useissa SKS-menetelmän hapensyöttötekniikkaa käsittelevissä, kiinalaisissa lähteissä (Xiaohong et al. 2013)(Zhixiang et al. 2013)(Yan 2013) puhutaan lansseista tai happilansseista. Puhuttaessa kiinteästi reaktorissa kiinni olevista hapensyöttöputkista, kansainvälinen kirjallisuus (Davenport & Biswas 2002 s. 103–116)(Kellogg & Diaz 1992) käsittää nämä hormeiksi tai happihormeiksi. Lanssiksi käsitetään yksittäinen, liikutettava puhallusputki, jota käytetään esimerkiksi Outotecin Ausmelt TSL teknologiassa (Outotec 2014).

2.2 Uunin pääkomponentit

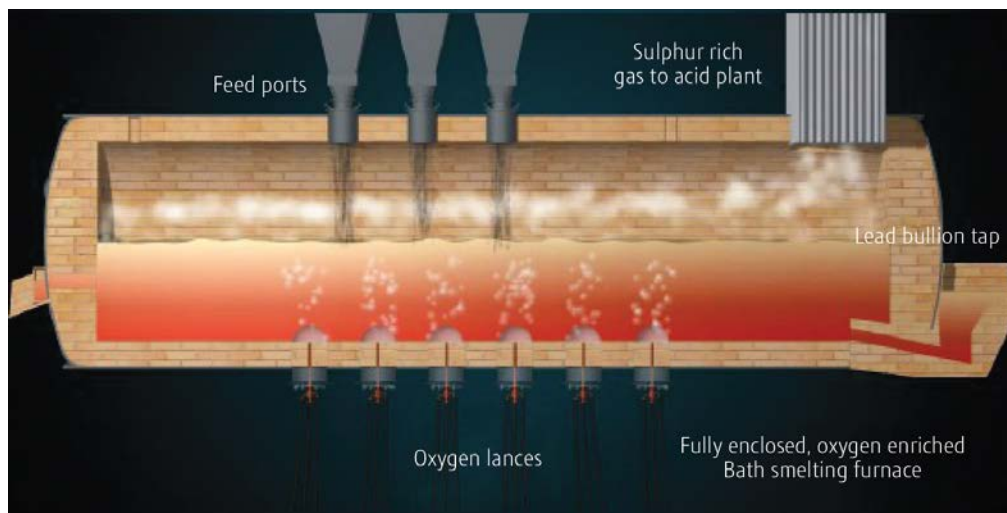
Prosessin tärkein osa on sylinterin muotoinen, vaakatasossa oleva, kallistettava sulatusuuni, joka koostuu uunin rungosta ja joukosta happihormeja. Uunin runko käsittää vaipan sekä tulenkestävät materiaalit, joihin lukeutuvat uunin vuoraukseen käytettävät paksut kromi-magnesia- tiilet. Syöttöaukko (engl. feeding inlet), poistokaasuaukko (engl. exhaust vent) sekä lämpötila- ja painemittausportit sijaitsevat sulatusuunin yläosassa. Happihormien tuloaukot ja sulan kaatoon tarkoitettu laskureikä (engl. taphole) sijaitsevat kumpikin sulatusuunin alaosassa. Kuonan kaatoon tarkoitettu laskureikä voidaan sijoittaa joko uunin päätyseinään tai sivuseinälle, riippuen teknologisista vaatimuksista. (Xiaohong et al. 2013) Uuni muistuttaa rakenteeltaan huomattavasti kanadalaista Noranda- (Ray et al. 1985 s. 362–364) tai chileläistä El Teniente- (Davenport & Biswas 2002 s. 110–113) sulatusuunia. Prosessiratkaisujen merkittävin ero näkyy happensyöttölaitteistossa. SKS-prosessissa happi puhalletaan reaktorin sulaan uunin pohjasta erityisillä, monikerroksisilla happihormeilla, kun taas Noranda- ja El Teniente-prosesseissa tähän tarkoitukseen käytetään yksikerroksisia hormoneja, joissa käytetään ainoastaan lievästi happirikastettua ilmaa (Davenport & Biswas 2002 s. 104–116).

Happihormisysteemi on yksi SKS-sulatusuunin keskeisimmistä komponenteista. Happihormi on rakenteeltaan putki, joka koostuu monista vaippakerroksista. Sisävaippa toimii happikanavana ja ulkovaippa suojelevana kaasukanavana. Sisusputken tehtävänä on kuljettaa happirikastettua ilmaa reaktorin sulaan. Suojakerroksen tehtävänä on kuljettaa jäähdytysilmaa, jotta hormi ei vaurioituisi eksotermisten hapetusreaktioiden muodostaman lämmön seurauksena. Ulkoinen vaippa on hyvin altis vaurioille, joten se on valmistettu kuumalujasta ruostumattomasta teräksestä. Happihormin kerrokset ovat nähtävissä poikkileikkauskuvassa (kuva 1).

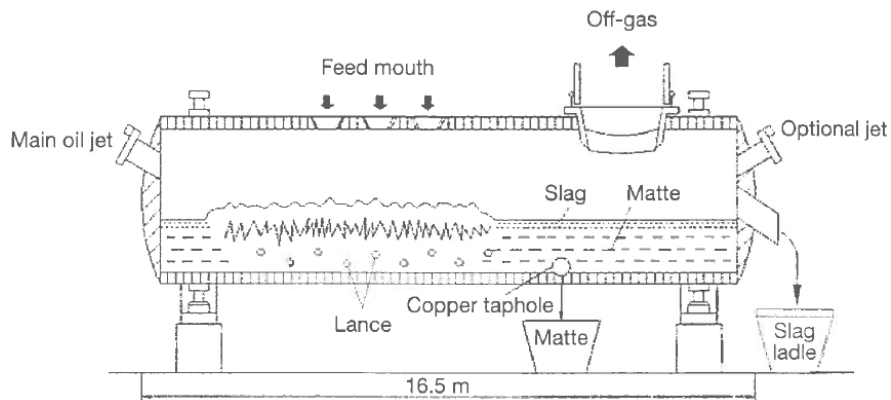


Kuva 1: SKS- Happihormin poikkileikkauskuvat (Xiaohong et al. 2013)

Itse sulatusuuni on varustettu mekanismilla (hammaskehä), joka mahdollistaa happihormien noston sulan pinnan yläpuolelle mahdollisten katkojen, huoltojen ja korjausten ajaksi. Hormin läpi puhallettu happi on sulatusuunin tärkein ominaisuus. Se vauhdittaa hapetusreaktion nopeutta verrattuna ilman puhallukseen ja vähentää prosessissa syntyvien kaasujen määrää, jolloin kaasujen pois kuljettaman lämmön määrä vähenee. Tämä johtaa SKS:n mukaan parempaan lämpötehokkuuteen ja energian kulutuksen vähenemiseen. Hapella rikastetun ilman puhaltaminen kylpyyn saa prosessin myös toimimaan autogeenisesti, ilman ulkopuolista energiaa. Kuvissa 2 ja 3 on esiteltynä luonnokset lyijyn ja kuparin valmistukseen suunnitelluista SKS-sulatusuuneista.



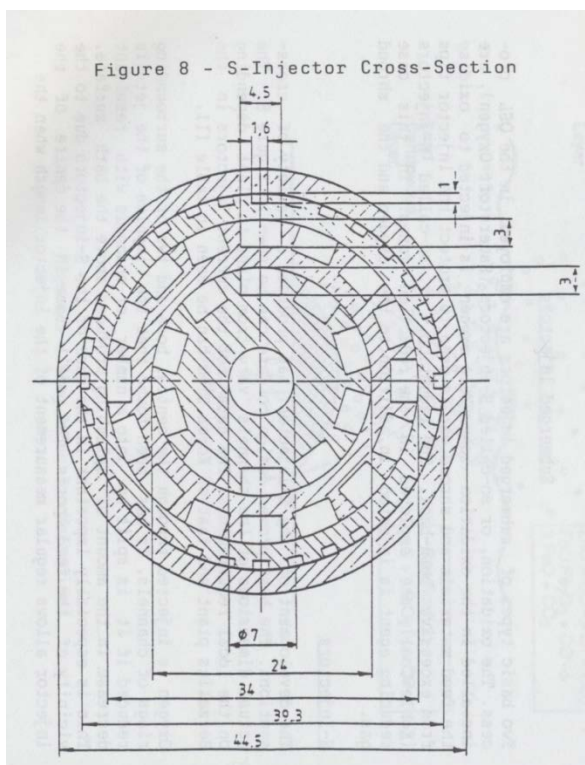
Kuva 2: Lyijyn valmistukseen suunniteltu SKS-sulatusuuni (Nyrstar 2014)



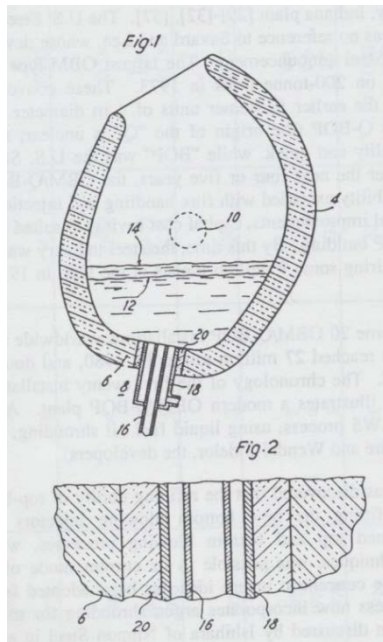
Kuva 3: Kuparin valmistukseen suunniteltu SKS-sulatusuuni (Zhixiang et al. 2013)

2.2.1 Hormijärjestelmän yhteneväisyyksiä muihin teknologioihin

SKS-teknologian käyttämä happihormi, jonka poikkileikkaus on esitetty kuvassa 1, muistuttaa rakenteeltaan QSL-lyijyteknologiassa (Queneau-Schuhmann-Lurgi- prosessi) käytettävää hormia. Kuvassa 4 on esitettyinä QSL-teknologian käyttämän S-injektorin poikkileikkauskuva. Kuvia vertailemalla voidaan selvästi huomata kahden teknologian hormien samankaltaisuus. Molemmat teknologiat, QSL- ja SKS- hyväksikäyttävät kuvan 5 mukaista, vuonna 1966 patentoitua Savard-Lee- hormia (Savard & Lee 1966).

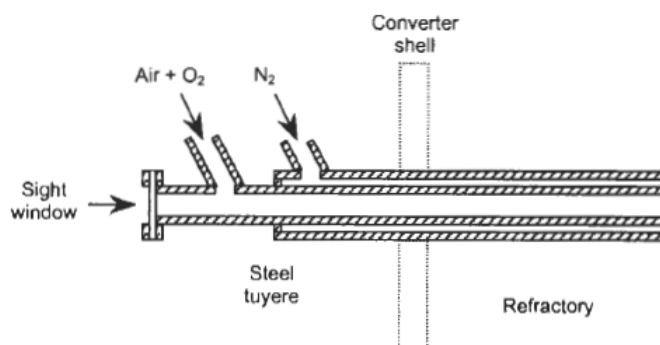


Kuva 4: QSL- teknologian S-injektorin poikkileikkaus (Arthur et al. 1992)

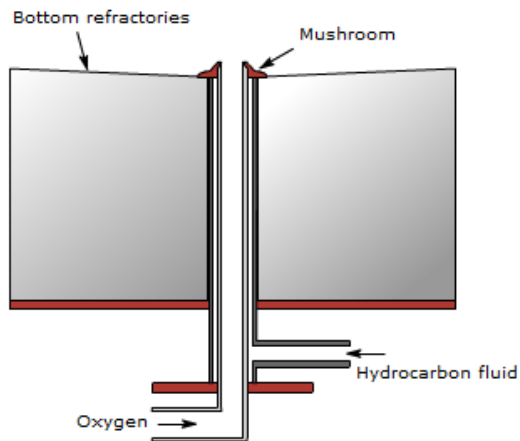


Kuva 5: Ensimmäinen monikerroshormi kuvattuna Guy Savardin ja Robert Leen patentissa (Savard & Lee 1966)

Myös kuvassa 6 esiintyvän Peirce-Smith konvertterin ALSI-hormi toimii samalla periaatteella kiinalaisen teknologian kanssa. Erona on ulkovaipasta puhallettava kaasu. SKS-menetelmä käyttää jäähdytykseen ilmaa Air Liquid:in menetelmän käyttäessä typpi-kaasua. Kuvan 7 esittämän, teräksen valmistuksessa käytettävän, OBM- ("oxygen blowing machine", myös saks. Oxygen-Bottom-Maxhütte & Oxygen-Bodenblas-Metallurgie) hormin rakenne on Peirce-Smith menetelmään nähden hyvin samanlainen. Menetelmässä puhallettavana jäähdytysaineena käytetään kuitenkin hiilivetyä.



Kuva 6: Peirce-Smith- konvertterin käyttämä ALSI- (Air Liquide Shrouded Injector) teknologia (Davenport & Biswas 2002 s. 148-149)



Kuva 7: OBM- terästeknologian hormi (World Steel Association 2012)

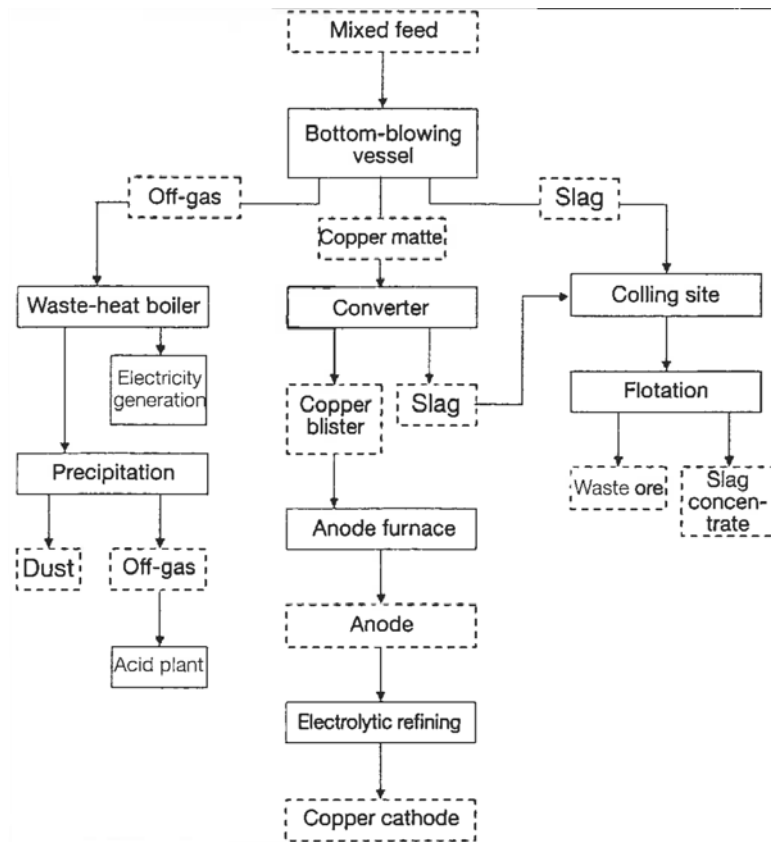
2.3 Kuvaus prosessista

SKS-kuparinvalmistusprosessissa syötemateriaalit kuljetetaan liukuhihnaa pitkin sulaan reaktorin syöttöaukon (engl. feed mouth) kautta. Prosessi ei vaadi syötteen kuivausta tai jauhamista ja syötteen kuljetus tapahtuu jatkuvaluonteisesti. (Zhixiang et al. 2010)

Reaktorissa sulaan kuparikiveen puhalletaan taukoamatta happirikastettua ilmaa happihormien avulla. Toimenpiteen seurauksena osa raudasta sekä rikistä hapettuu ja sulfidisulan päälle muodostuu sula kuonakerros. Happirikastetun ilman tuottamiseksi prosessin yhteyteen kuuluu myös happitehdas. Reaktorin hapetusreaktioiden seurauksena syntyy kaasumaista rikkidioksidia. Tämä johdetaan ensin lämmöntalteenottokattilaan (engl. waste heat boiler), jossa kaasun lämmöstä tuotetaan sähköä. Lämmön talteenoton jälkeen kaasusta erotetaan pöly sähkösuodattimessa (engl. electrostatic precipitation). Lopulta kaasu päättyy rikkihappotehtaalle raaka-aineeksi. (Zhixiang et al. 2010)

SKS-reaktorin kuona voidaan poistaa laskureiän kautta tai ylivuotona senkkaan. Kuona jäähdytetään ensin hitaasti, jonka jälkeen se käsitellään edelleen kuonan vaahdotusprosessissa, jotta suurin osa kuonan kuparista saadaan talteen. Sula kuparikivi joko valuu sulatusuunista suoraan konvertointiuniiniin tai se kaadetaan oman laskureikänsä kautta senkkaan. Senkkaan laskun jälkeen se jäähdytetään ja granuloidaan, ja kuljetetaan kiinteässä muodossa Peirce-Smith-konvertteriin lopullista raudan ja rikin poistoa varten. Korkeapitoisen kuparin tuottamiseksi Peirce-Smith-konvertterista saatu blisterikupari (engl. blister copper) käy läpi vielä anodiuniraffinoinnin ja elektrolyysin. Lop-

putuotteena saadaan kuparikatodi, jonka kuparipitoisuus on 99,99 %. Kuva 8 kuvaa tyypillistä SKS-kuparinvalmistusprosessia. (Zhixiang et al. 2010)



Kuva 8: SKS- prosessikaavio (Zhixiang et al. 2010)

2.4 Uunin reaktiomekanismit

Ajon aikana pohjalta puhallettavassa SKS-sulatusuunissa kuparikiven sulatuksessa tapahtuu seuraavia reaktioita (Baojun et al. 2013):

1. Kylvyn alta puhallettu happi reagoi uunin sulassa olevien sulfidien kanssa



2. Sulfidirikaste laskeutuu sekoitetun sula-kuona-seoksen pinnalle ja edelleen sulakerrokseen, jossa se hapettuu tuottaen y.o. reaktioiden kautta tuottaen Cu_2O ja Fe_3O_4 . Nämä reagoivat edelleen rautasulfidien kanssa:





3. Hapettumisreaktion tuottamat rautaoksidit reagoivat kuonanmuodostajana (engl. flux) toimivan SiO_2 :n kanssa rautasilikaattikuonaksi, joka nousee kylvyn pinnalle.
4. Hapettumisreaktiosta syntynyt kaasumainen SO_2 nousee kylvystä ja poistuu uunista muiden prosessikaasujen kanssa sulaton kaasulinjaan.

Yhtenä pohjalta puhalletun sulakylpyprosessin pääpiirteinä voidaan pitää sitä seikkaa, että suurin osa hapettumisreaktioista tapahtuu ja niiden muodostama lämpö syntyy sulatusuunin sulfidikiven sulafaasissa. Kylvyn pohjalta puhalletun hapen täytyy taten matkata kivisulan ja kuonakerroksen läpi ennen reaktorista poistumista. Tällöin suurin osa hapestaa reagoi sulan kanssa ennen kaasukerrosta. Hapen käytön hyötysuhde ei kuitenkaan ole tiedossa. Myöskään tietoja vuorausten kulumisesta ei ole.

2.5 Referenssit

Artikkeliaineistosta käy ilmi vain joitakin harvoja, teollisia, SKS-teknologiaa hyödyntäviä projekteja. On ilmeistä, että tätä varsin uutta teknologiaa ei ole vielä käytössä juuri muualla kuin Kiinassa ja sielläkin pääasiallisesti pilottitehtaiden muodossa. Vuonna 2013 julkaistusta Taulukosta 1 (Xiaohong et al. 2013) käy ilmi, että myös tulevat sulat-toprojektit ovat vielä pilottikokoluokassa. Trendi on kuitenkin kasvamaan päin.

Taulukko 1: SKS-projekteja, muunneltu (Xiaohong et al. 2013) (Jiang et al. 2012)

Sijainti	Dimensiot (m)	Happihormien määrä	Hormirivien määrä	Käynnistys	Tila	Rikasteen käsittelykapasiteetti (t/d)
Shui-koushan, Kiina	Ø2,234×7,98			1990-1994	-	
Shengquan, Vietnam	Ø3,1×11			12.2007	Operoi	174,7
Fangyuan Dongying	Ø4,4×16,5	9	2	12.2008	Operoi	1400
Hengbang Yantai	Ø4,4×16,5	5	1	04.2010	Operoi	
Huading Baotou	Ø3,8×13,5	9	2	09.2011	Operoi	
Shandong	Ø4,4×16,				Operoi	1022

Humon	5				
Yuanqu Shanxi	Ø4,8×20	12	2	-	Raken- teilla
West mi- ning	Ø4,8×20	12	2	-	Raken- teilla
Yuguang	Ø4,4×18	10	2	-	Raken- teilla
Dongying	Ø5,5×27, 5	23	2	-	Raken- teilla Suun- nitteilla

3 Kupari-rauta-happi systeemi

Kupari-rauta-happi- systeemin tunteminen on tärkeää kuparimetallurgian kuonanmuodostuksen kannalta. Kyseistä systeemiä on tutkittu kokeellisesti useaan otteeseen (Khvan et al. 2011)(Shishin et al. 2013)(Perrot et al. 2008). Kiinnostuksen kohteena ovat olleet lähinnä sen faasitasapainotilat eri olosuhteissa ja jotkin termodynaamiset ominaisuudet. Ternäärisysteemiin liittyvistä, yksittäisistä binäärisysteemeistä, kuten Cu-Fe- ja Cu-O- systeemeistä, on olemassa huomattavan paljon tutkimusta (Ansara & Jansson 1993)(Okamoto 2010)(Kjellqvist et al. 2008)(Khvan et al. 2011).

Tässä työssä tutkittavan freeze liningin kannalta kupari-rauta-happi-systeemin tunteminen on hyödyllistä, koska sulan kuonan ja reaktorin seinän väliin muodostuva freeze lining koostuu näistä elementeistä. Tiedetään, että freeze lining koostuu pääasiassa neljästä faasista: magnetiitista, delafossiitista, kuparioksidista sekä välilasista. Täten myös näiden faasien tuntemus edesauttaa työn suorittamista.

Kyseinen osio esittelee Cu-Fe-O-systeemiä käsittelemällä ensin diplomityön ja freeze liningin kannalta tärkeät faasit. Sen jälkeen käydään läpi systeemiin liittyvät yksittäiset binäärisysteemit: Cu-Fe, Cu-O ja Fe-O. Lopuksi osio tarkastelee kupari-rauta-happi-systeemiä kokonaisuudessaan.

3.1 Freeze liningin faasit

Magnetiitti

Magnetiitti on ferromagneettinen mineraali, jonka kemiallinen kaava on Fe_3O_4 ja viralinen nimi rauta (II,III) oksidi. Kemiallinen nimi on peräisin siitä, että kyseinen mineraali koostuu kahden- ja kolmenarvoisista rautaoksidoista. Magnetiitti kuuluu spinelliryhmän mineraaleihin, jotka kiteytyvät kuutiollisiksi ja oktaedrisiksi kiderakenteiksi. (New World Encyclopedia 2014)

Delafossiitti

Delafossiitti (CuFeO_2) kuuluu ternääristen oksidien ryhmään, joiden yleinen kaava on ABO_2 . Ternääristen oksidien ryhmä voidaan karakterisoida levynä lineaarisesti järjestäytyneinä kationeina (A), jotka ovat pinoutuneet reunansa jakavien, oktaedristen tasojen (BO_6) väliin. Delafossiitti, muiden ABO_2 - ryhmän mineraalien ohella, tunnetaan

muun muassa sen sähköisistä ominaisuuksista. Delafossiitti on yleensä sekundäärimi-neraali, joka muodostuu hapettuneen kuparin lähelle, ja on täten harvoin primäärimi-neraali. (Marquardt et al. 2006)

Kupari(I)oksidi (kupriitti)

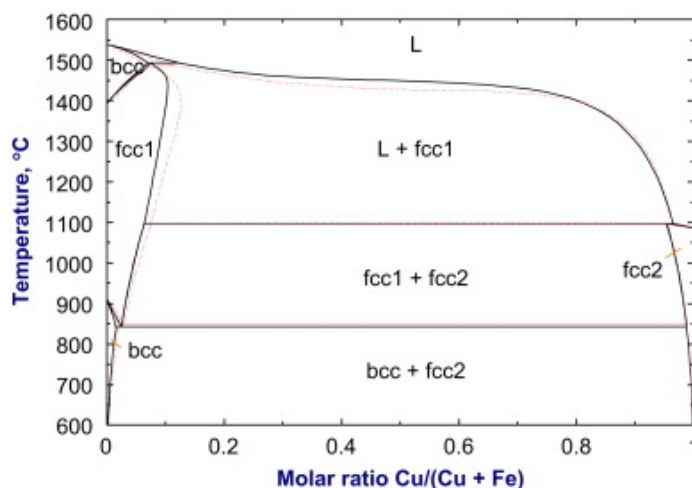
Kupari(I)oksidi tai kupriitti on epäorgaaninen yhdiste, jonka kemiallinen kaava on Cu_2O . Se on yksi ensisijaisista kuparin oksideista. Yhdiste voi esiintyä joko keltaisena tai punaisena, riippuen partikkelikoosta. (Encyclopaedia Britannica 2014)

3.2 Binäärisysteemit

Tämä osio pyrkii ensin jakamaan koko Cu-Fe-O systeemin Cu-Fe-, Cu-O- ja Fe-O-osasysteemeiksi. Osasysteemeistä tuodaan esille niistä tehdyt kokeelliset tutkimukset ja selvitetään syntyviä ja hajoavia faaseja eri lämpötiloissa, koostumuksissa sekä paineissa.

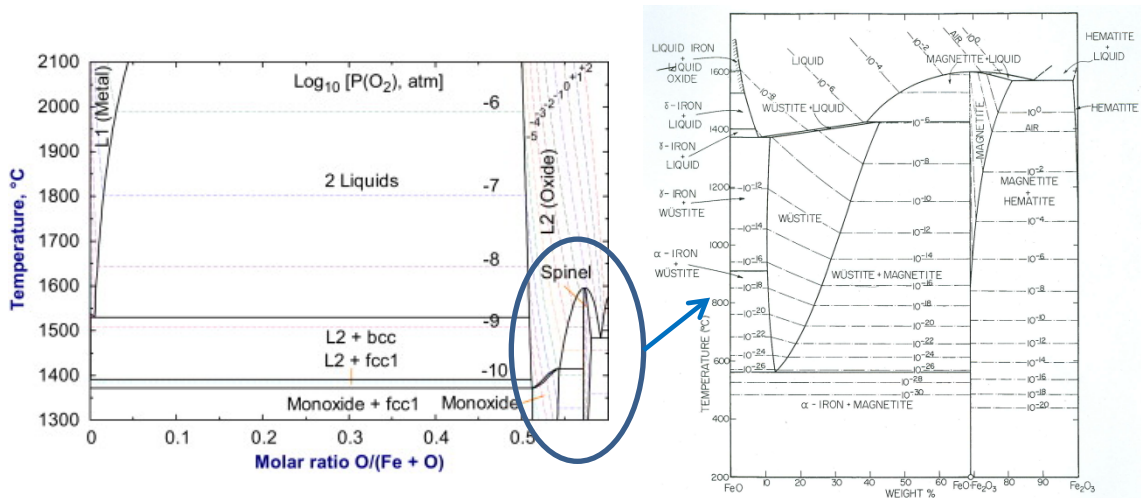
3.2.1 Cu-Fe systeemi

Kuvassa 9 on Fe-Cu systeemin faasidiagrammi (Ansara & Jansson 1993) (Swartzendruber 1994). Kuvasta 9 voidaan nähdä, että molemmat, sekä rauta että kupari voivat esiintyä fcc-faasina. Vaikka rakenne onkin sama, rauta ja kupari ovat vain osittain liuenneet toisiinsa kiinteässä tilassa.



Kuva 9: Cu-Fe systeemin tasapainopiirros. kiinteät ja katkoviivat on laskettu perustuen Ansaran ja Janssonin sekä Swartzendruberin optimisointeihin. (Ansara & Jansson 1993) (Swartzendruber 1994)

3.2.2 Fe-O systeemi

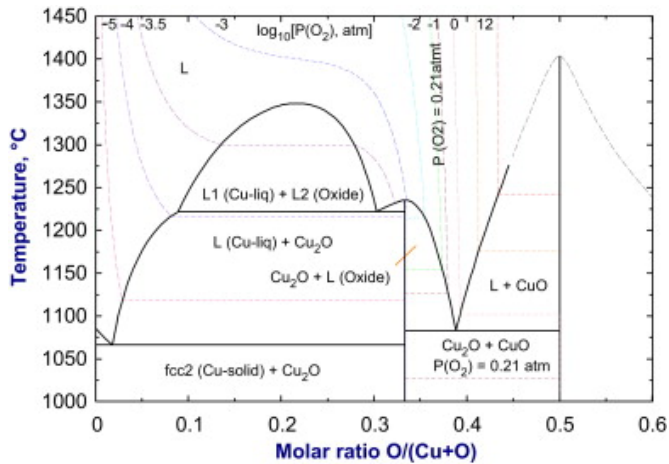


Kuva 10: Vasemmalla laskennallisesti saavutettu Fe-O systeemin tasapainopiirros (Shishin et al. 2013). Oikealla ympyröidyn alueen tarkempi kuvaus (Muan & Osborn 1965). Hapen osapainekäyrät näkyvät kuvaajassa katkoviivoina.

Kuvassa 10 vasemmalla on esitettynä rauta-happi systeemi kaksikulotteisena faasidiagrammina (Shishin et al. 2013). Hapen osapaineet on projisoitu katkoviivoilla lämpötila-koostumus- diagrammiin. Lisäksi oikealla puolella on tuotu tarkemmin esille kuparivalmistuksen kannalta oleellinen koostumusalue.

3.2.3 Cu-O systeemi

Kupari-happi systeemissä, on vain yksi sulafaasi metallisesta kuparista kuparioksidiksi, yli 1623 K lämpötiloissa. Kyseisen lämpötilan alapuolella sijaitsee kuparin ja kupriitin välinen liukoisuusaukko (kuva 11). Systeemissä on kaksi stabiilia oksidia: Cu_2O (kupriitti) ja CuO (tenoriitti), jotka molemmat ovat lähes stoikiometrisiä. Näiden kahden stabiilin oksidin lisäksi on olemassa myös metastabiili oksidi, Cu_3O_4 (paramelakoniitti). Kyseisen faasin termodynaamisia ominaisuuksia ei kuitenkaan tunneta hyvin. (Hallstedt et al. 1994)



Kuva 11: Laskennallisesti saavutettu Cu-O systeemin faasidiagrammi (Shishin & Dec-terov 2012). Projisoidut happipainekäyrät näkyvät kuvassa katkoviivoina.

3.3 Cu-Fe-O systeemi

Cu-Fe-O systeemistä saatavilla oleva kokeellinen data käsittää lähinnä faasidiagrammimittauksia, kuten faasitasapainoja ja potentiaalidiagrammeja eri lämpötiloissa. Spinellifaasin kristallografisista analyyseistä (engl. crystallographic analysis) on julkaistu monia artikkeleita. Systeemin likviduspinnan (engl. liquidus surface) kokeellinen tutkimus on ollut hyvin vähäistä.

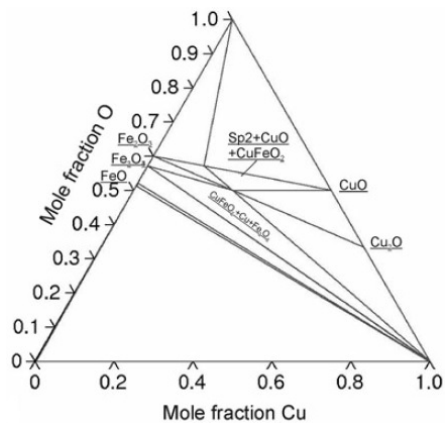
Cu-Fe-O systeemissä on viisi stabiilia faasia: sula, kuutiollinen spinelli, monoksidi (wustiitti, 'haliitti'), fcc- sekä bcc-seos. CuO :n, Cu_2O :n, Fe_2O_3 :n ja CuFeO_2 :n homogeenisyyden vaihtelu on erittäin pientä, joten nämä faasit voidaan luokitella stoikiometrisiksi yhdisteiksi. CuFe_2O_4 -rikas kuutiollinen spinellifaasi on metastabiili $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFeO}_2$ hajoamisen johdosta alle 544 °C:n lämpötilassa. Yhdiste voidaan kuitenkin jäädyttää alempaan lämpötilaan kiinteässä tilassa hitaan kationidiffuusion johdosta. Vaikka kuutiollinen faasi voi pysyä metastabiilina hyvin alhaisissa lämpötiloissa, se voi myös muuntua tetragonaaliseksi rakenteeksi alle 410 °C. (Shishin et al. 2013)

Kupari-rauta-happi-systeemin kokeellinen tutkimus faasisuhteista osoittaa, että magnetiitti (Fe_3O_4) muodostaa kiinteän liuoksen kuparispinellifaasin (CuFe_2O_2) kanssa korkeissa lämpötiloissa. Liuos hajoaa eutektoidiseksi ferrioksidiksi (Fe_2O_3) ja delafossiitiksi (CuFeO_2) alhaisissa lämpötiloissa. Molemmat, sekä magnetiitti että kuprospinelli, ovat tässä tapauksessa käänteispinellejä (engl. inverse spinel). (Khvan et al. 2011)

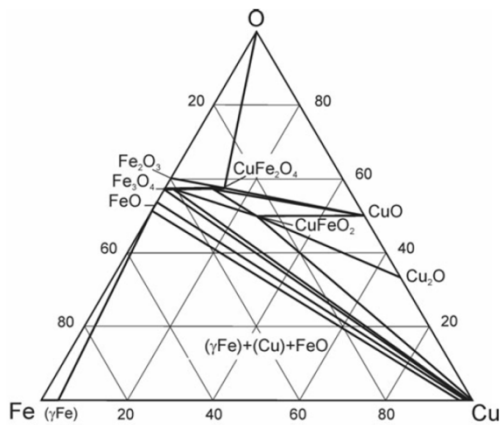
Schmahl ja Mueller tutkivat vuonna 1964 Cu-Fe-O- systeemiä 1273 ja 1473 K lämpötiloissa. He analysoivat osapaineen vaihtelun aiheuttamia muutoksia CuO-Cu₂O-Fe₂O₃-Fe₃O₄-alueen faasitasapainoissa. Systeemin magnetiitin ja kuprospinellin muodostamisen kiinteiden faasien läsnäoloa tutkittiin eri hapen osapaineilla, 0.013 ja 0.171 atm välillä. (Schmahl & Mueller 1964) Myöhemmin tutkittiin myös samaisten aineiden eutektoidista hajoamista ferrioksidiksi ja delafossiitiksi 1268 K:n lämpötilassa. Tutkimuksissa huomattiin, että eutektoidisen reaktion lämpötila vaihteli 1250 ja 1173 K:n välillä, hapen osapaineen vaihdellessa 10^{-3} ja $10^{-2,77}$ atm välillä. (Jacob et al. 1977)

Aluksi kiinteiden magnetiitti-kuprospinelli liuosten hilaparametrit (engl. lattice parameters) kasvavat kuparikonsentraation kasvun johdosta, kunnes CuFe₅O₈:sta alkaa muodostua. Tämän jälkeen hilaparametrit pienenevät, kunnes koostumus saavuttaa kuprospinellin. (Sapozhnikova et al. 1981) (Lisnyak et al. 1987) Kyseistä ilmiötä selitettiin yhdenarvoisen (engl. monovalent) kuparin läsnäololla kiinteässä liuoksessa. (Tretyakov et al. 1972) (Haas & Kordes 1969) (Červinka & Šimša 1970)

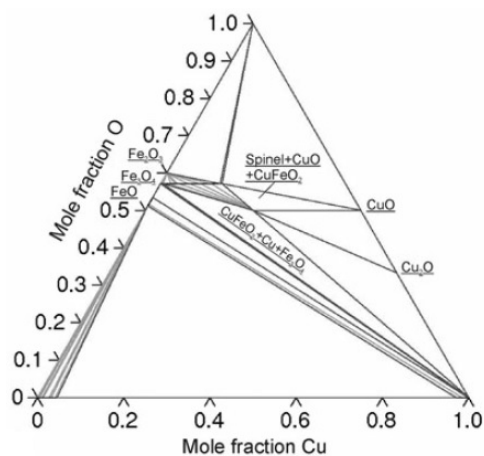
Kupari-rauta-happi- systeemistä on laskettu isoterminen kuva 12, 1273 K:n lämpötilassa yhden atm:n paineessa käyttämällä stoikiometrisiä ternäärisiä seoksia. On nähtävissä, että wustiitin ja delafossiitin välillä on sideviiva, mutta kahden spinellifaasin välillä ei ole kiinteää liuosta, kuten kokeellisesti saadusta kuvasta 13 on nähtävissä. Tästä syystä kehitettiin spinellifaasille erityinen malli (Khvan et al. 2011). Mallissa käytettiin hyväksi kokeellista dataa liukoisuusaukon (engl. miscibility gap) synnystä 1253 K:n lämpötilassa (Jacob et al. 1977). Kuvasta 14 on nähtävissä spinellimallin avulla laskettu kupari-rauta-happi systeemi.



Kuva 12: Cu-Fe-O isoterminen systeemi, 1273 K, 1 atm, laskettu käyttäen stoikiometrisiä ternääriseoksia (Khvan et al. 2011)

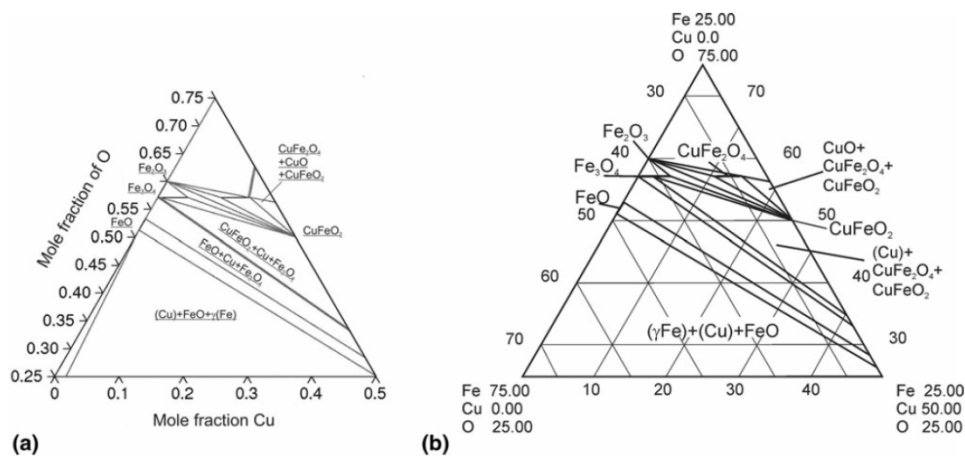


Kuva 13: Cu-Fe-O isoterminen systeemi, 1273 K, 1 atm, kokeellisesti saavutettu tasapainokuvaaja (Yund & Kullerud 1964)

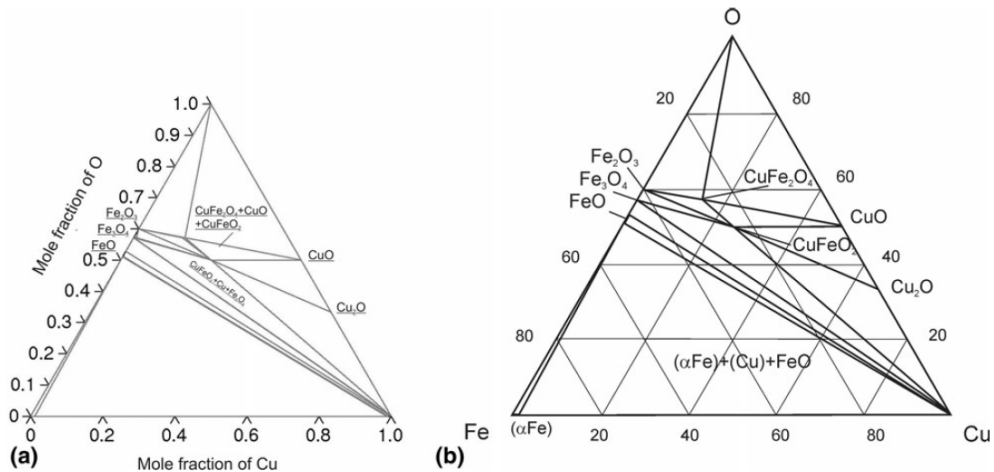


Kuva 14: Spinellimallin avulla laskettu Cu-Fe-O isoterminen systeemi, 1273 K, 1 atm (Khvan et al. 2011)

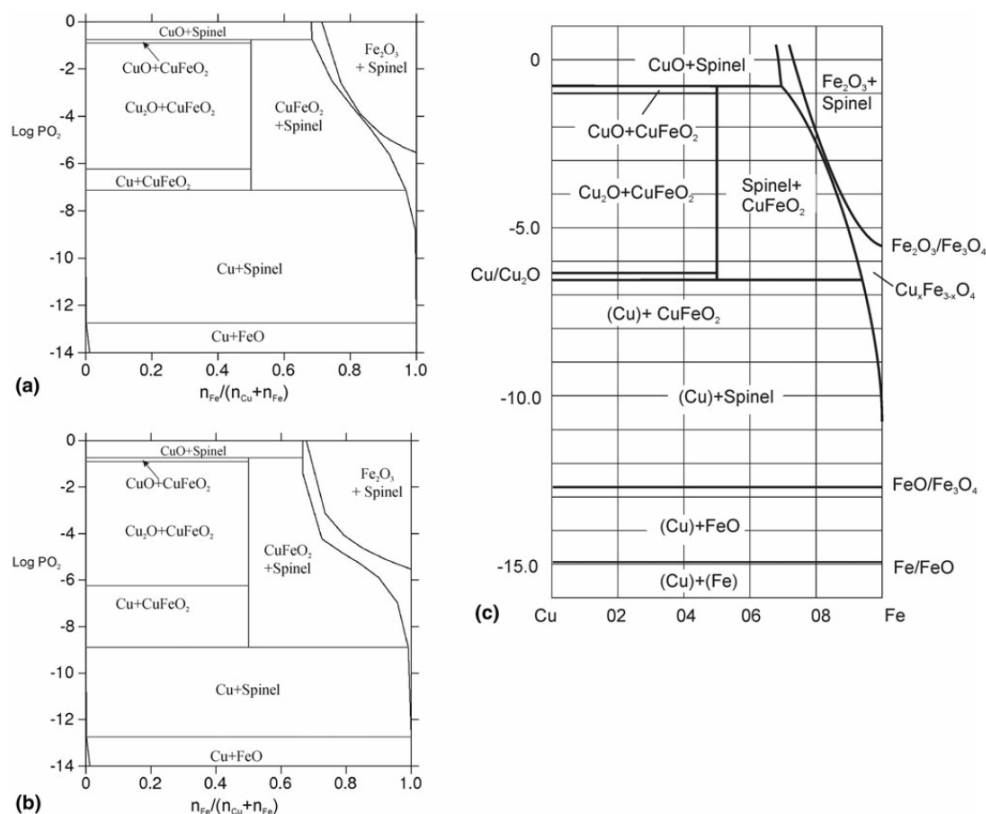
Kuvan 14 lasketut, ternäärysten faasien termodynaamiset parametrit ovat linjassa kokeellisen datan (Jacob et al. 1977) kanssa. Kuvasta puuttui kuitenkin käänteisspinelli-faasi, joten systeemi optimoitiin uudestaan ottaen huomioon inversion määrä. Optimoinnin jälkeisiä laskelmia verrattiin kokeellisesti saatuihin. Kuvissa 15 ja 16 on esillä edellä mainitut vertailut. Kupari-rauta-happi- systeemille on laskettu myös faasitasapainokuvaajat hapen osapaineen funktiona ja potentiaalidiagrammit 1273 K:n lämpötilassa, joissa voidaan vertailla laskennallisesti saatuja arvoja kokeellisesti saatuihin. Vertailut ovat nähtävissä kuvissa 17 ja 18. (Khvan et al. 2011)



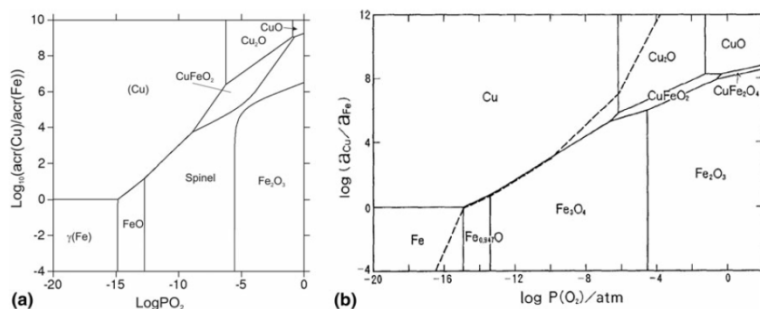
Kuva 15: Cu-Fe-O isoterminen systeemi, 1200 K, 1 atm paine: (a) laskettu tasapaino (Khvan et al. 2011) (b) kokeellisesti saavutettu tasapaino (Perrot et al. 2008)



Kuva 16: Cu-Fe-O isoterminen systeemi, 1073 K, 1 atm paine: (a) laskettu tasapaino (Khvan et al. 2011) (b) kokeellisesti saavutettu tasapaino (Yund & Kullerud 1964)



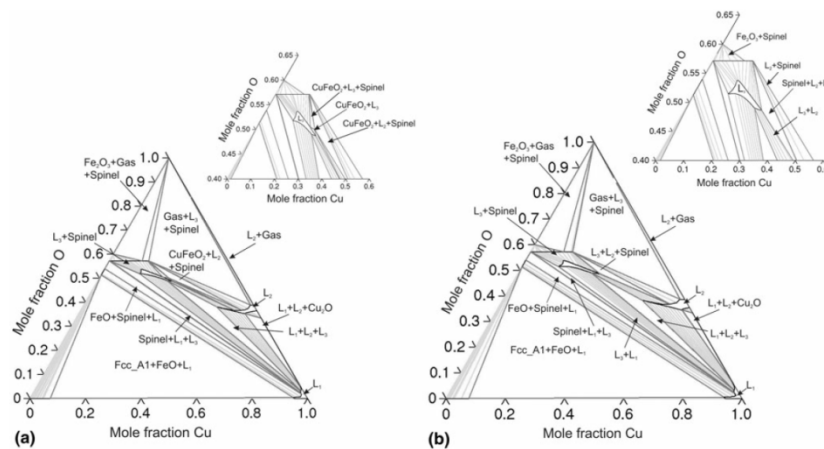
Kuva 17: Faasisapainot Cu-Fe-O systeemille hapen osapaineen funktiona, 1273 K, 1 atm kokonaispaineessa: (a) laskettu malli normaalispinellille (Khvan et al. 2011) (b) laskettu malli käänteisspinellille (Khvan et al. 2011) (c) kokeellisesti mitattu tasapaino (Jacob et al. 1977)



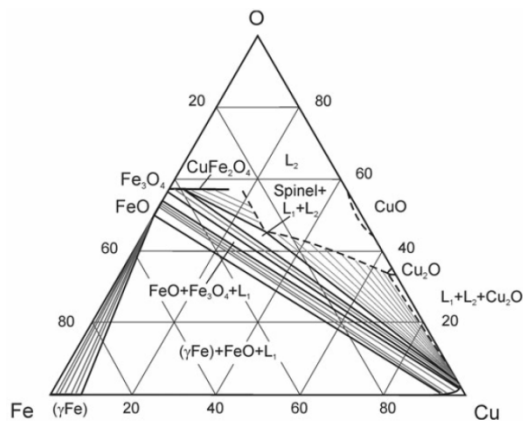
Kuva 18: Cu-Fe-O systeemin potentiaalidiagrammi, 1273 K: (a) laskettu (Khvan et al. 2011) ja (b) kokeellisesti mitattu (Inaba & Yokokawa 1996)

Tiedetään, että kuprospinelli muuttuu kuutiollisesta tetragoniseksi noin 948 K:n lämpötilassa. Kuprospinellin matalan lämpötilan modifikaatio voidaan luokitella stoikiometriseksi faasiksi. Khvan optimoi laskentajärjestelmän uudelleen, jotta voisi kuvata paremmin delafossiitti-magnetiitti ja kupari-hematiitti systeemien sideviivamuutoksia (engl. tie-line changes) 948 K:n lämpötilassa, jotka olivat jo aiemmin kirjallisuudesta (Yund &

Kullerud 1964) tuttuja. Khvan optimoi myös ionisen sulan käyttämällä seuraavaa, kokeellisesti hankittua tietoa: sulan puuttuminen 1273 K:n lämpötilassa tasapainossa spinellifaasin kanssa, kirjallisuuden (Zhao & Takei 1997) antamat tiedot delafossiittifaasin sulamislämpötilasta (1453 K) sekä maksimin esiintymisen vaientaminen solidus- ja likviduspinnoilla, spinellifaasissa. Tasapainolaskelmat 1443 ja 1473 K:n lämpötiloissa, kokonaispaineessa 1 atm on esitetty kuvassa 19. Isoterminen, kokeellisesti saatu (Acuna et al. 1985)(Perrot et al. 2008) leikkaus 1473 K:n lämpötilassa, on esitetty kuvassa 20. (Khvan et al. 2011)



Kuva 19: Isotermitiset läpileikkaukset (a) 1443 K, (b) 1473 K, kun kokonaispaine 1 atm (Khvan et al. 2011)

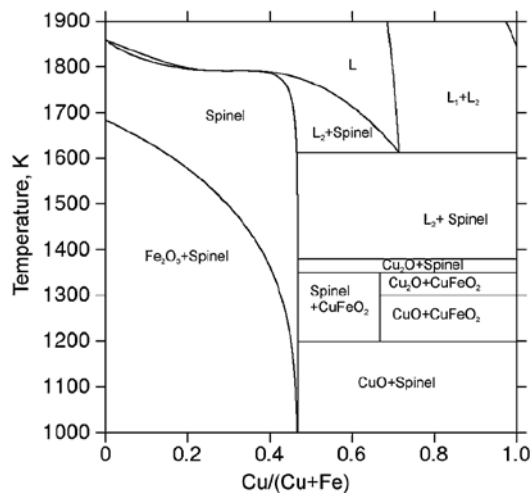


Kuva 20: Kokeellisesti mitattu isoterminen leikkaus, 1473 K, kokonaisilmanpaineessa 1 atm (Acuna et al. 1985)

Kuvassa 20 oleva, kokeellisesti havaittu (Acuna et al. 1985), isoterminen leikkaus ei ole täydellinen korkeiden happikonsentraatioiden osalta. Siksi sen lasketut isotermit

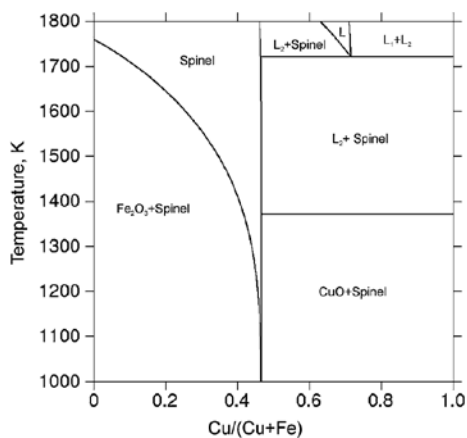
leikkaukset, jotka ennustavat mahdollista faasitasapainoa näissä happipitoisuuksissa, eivät sovellu tieteelliseen tarkasteluun. (Khvan et al. 2011)

Kolme leikkausta, jotka kuvaavat lämpötilan riippuvuuksia koostumuksiin ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Fe})$) hapen eri vakio-osapaineilla, on esitelty kuvissa 21, 22 ja 23.



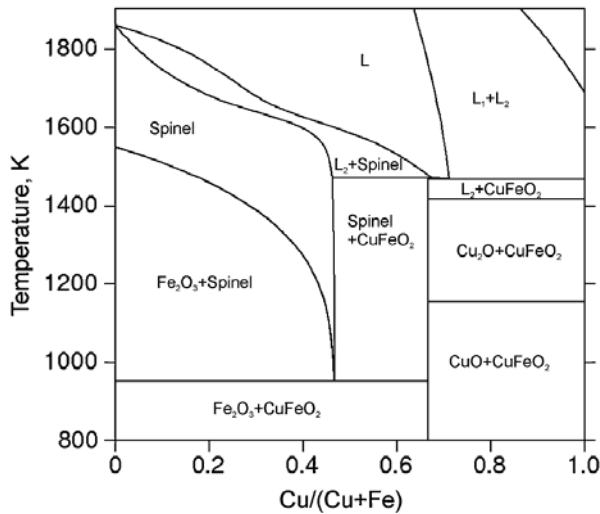
Kuva 21: Cu-Fe-O systeemi hapen osapaineella 0,21 atm (Khvan et al. 2011)

Kuvasta 21 huomataan, että delafossiittifaasi on stabiili lämpötilavälillä 1200–1350 K. Kuvasta nähdään myös, että delafossiittifaasia rajoittavat Cu_2O + spinelli ja CuO + spinelli faasialueet hapen osapaineen ollessa 0.21 atm. Kuvien 21 ja 22 (Khvan et al. 2011) mukaan delafossiitti hajautuu CuO + spinelliksi lämpötilassa 1200 K. Kirjallisuudessa hajautumislämpötiloiksi on ilmoitettu 1277 K (Schaefer et al. 1970) ja 1288 K (Schmahl & Mueller 1964).



Kuva 22: Cu-Fe-O systeemi hapen osapaineella 1 atm (Khvan et al. 2011)

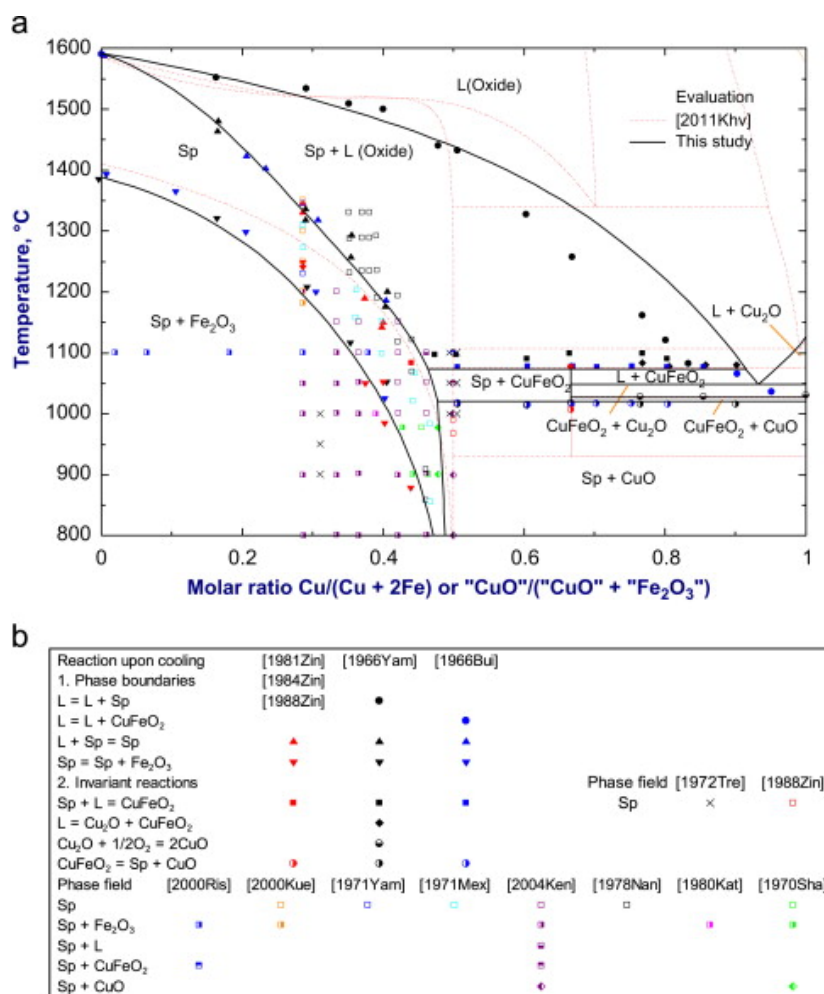
Hapen osapaineen ollessa 1 atm delafossiittifaasi on epästabiili koko lämpötila-alueella, kuten kuvassa 22. Tämä korreloi hyvin kirjallisuuden kanssa (Jacob et al. 1977).



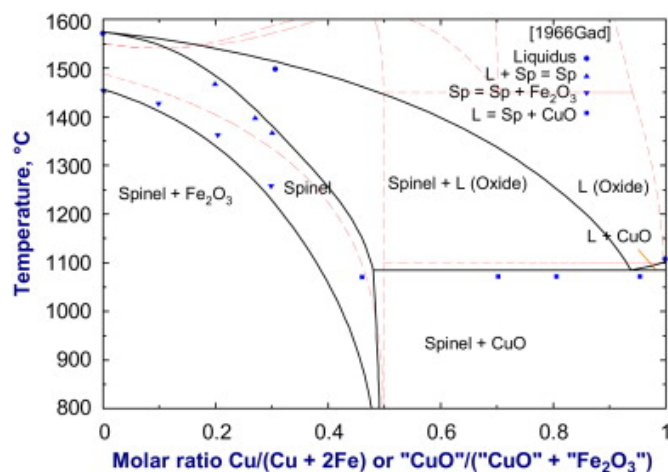
Kuva 23: Cu-Fe-O systeemi hapen osapaineella 0.01 atm (Khvan et al. 2011)

Hapen osapaineen ollessa 10^{-2} atm, kuten kuvassa 23, on delafossiitti stabiili likvidus-lämpötilan alapuolella. Myös tämä tulos on kirjallisuuden (Schaefer et al. 1970) kanssa linjassa. Kiinteän spinellin eutektoidinen hajautuminen voitiin havaita alhaisilla hapen osapaineilla, kuten kirjallisuudesta (Jacob et al. 1977) saattaa olettaa. Eutektoidisen reaktion (spinelli = $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuFeO}_2$) laskettu lämpötila (Khvan et al. 2011) vaikutti kuitenkin olevan kirjallisuuden (Schaefer et al. 1970) (Jacob et al. 1977) arvoja alhaisempi. Laskelmat (Khvan et al. 2011) 1173 K:n lämpötilassa osoittivat, että eutektoidinen reaktio voi tapahtua hapen osapaineessa 2×10^{-5} atm. Khvan ehdottaakin eutektoidisen reaktion kokeellista uudelleentutkimusta, koska kyseinen laskelmien (Khvan et al. 2011) tulos on ristiriidassa tunnetun kokeellisen tiedon kanssa.

Seuraavat kuvat 24 ja 25 havainnollistavat vielä lopuksi laskennallisesti saavutetun ja kokeellisesti saavutujen tulosten yhteensopivuutta Cu-Fe-O systeemissä. Kuva 24 käsittelee systeemin normaalissa ilmanpaineessa ja kuva 25 hapen osapaineen ollessa 1 atm. Kuvaajista nähdään, että osa kokeellisesti saavutetuista pisteistä vastaa hyvin laskennallisesti saatua mallia, kun taas tietyt kokeelliset tulokset eivät ole lähelläkään laskennallisesti saatua mallia. Kuvia 24 ja 25 voidaan pitää hyvänä karttana tunnistettaessa Cu-Fe-O systeemistä kokeellisia tulevaisuuden tutkimuskohteita.



Kuva 24: Mallinnettu Cu-Fe-O-systeemi normaalissa ilmanpaineessa, johon lisätty (a) ja listattu (b) kokeellisesti saadut tulokset. (Shishin et al. 2013)



Kuva 25: Mallinnettu Cu-Fe-O-systeemi 1 atm hapen osapaineessa, johon lisätty ja listattu kokeellisesti saadut tulokset. (Shishin et al. 2013)

4 Laitteisto ja käytetyt menetelmät

Tämä osio käsittelee diplomityön kokeellisessa osuudessa käytettyjä laitteita. Lisäksi osiossa kuvataan kokeellisen osion laitteistolla tehtyjä toimenpiteitä. Käsiteltäviä laitteistoja ovat pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) ja siihen yhdistetty energiadisersiivinen röntgenanalysaattori (EDS) sekä hehkutusuuni.

4.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Yleisesti mikroskooppitutkimuksia käytetään informaation saamiseen mahdollisimman yksityiskohtaisista asioista. Tyypillisen optisen mikroskoopin erotuskyky on noin 1500 Å. Optisten mikroskooppien erotuskykyä rajoittaa näkyvän valon aallonpituus, joka on välillä 2000–7500 Å. Parempi erotuskyky saavutetaan, kun käytetään lyhyempiä aallonpituuksia. Elektronisäteily toimii aallonpituuksilla 0.07–0.25 Å. Täten elektronisäteilyä hyväksikäyttävän pyyhkäisyelektronimikroskoopin (engl. scanning electron microscope, SEM) avulla voidaan suorittaa optisia mikroskooppeja tarkempia tutkimuksia. Näytteen pintaa voidaan tarkastella tyypillisesti 1000–100000 kertaisilla suurennoksilla. SEM:n periaate kehitettiin 1930-luvulla. Menetelmää ovat kehittäneet monet henkilöt, mutta merkittävimiksi SEM:n kehittäjiksi luetaan monesti Ernst Ruska ja Leó Szilárd (Suominen & Heikinheimo 1990). SEM on monipuolinen ja hyödyllinen etenkin kiinteiden materiaalien tutkimisessa EDS- analysaattorinsa takia. Iso osa SEM:n suosioista on peräisin sen vaivattomuudesta tuottaa analyysensä varten helposti tulkittavia kuvia. Yksi pyyhkäisyelektronimikroskoopin vahvuus onkin sen tuottamien kolmiulotteisten kuvien tulkinnan helppous. (Suominen & Heikinheimo 1990)

4.1.1 Periaate

SEM:ssä jännitekentässä kiihdytetyillä elektroneilla pommitetaan kiinteää materiaalia. Tällöin elektronit tulevat vuorovaikutukseen kiinteän materiaalin atomiytimien ja elektronien kanssa. Osa pommitetuista elektroneista siroaa takaisin ja osa absorboituu. Siironneet elektronit voidaan vielä luokitella elastisesti ja epäelastisesti siroutuneisiin. Elastisesti siroutuneet elektronit säilyttävät energiansa, epäelastisesti siironneet menettävät energiaansa. Absorptiossa ja epäelastisessa siroonnassa energia muuttuu lämmöksi ja poistuu erilaisena kiinteän aineen emittoimana säteilynä, kuten sekundäärielek-

troneina, Auger- elektroneina, fotoneina ja röntgensäteilynä. (Goldstein et al. 2003 s. 21–59)

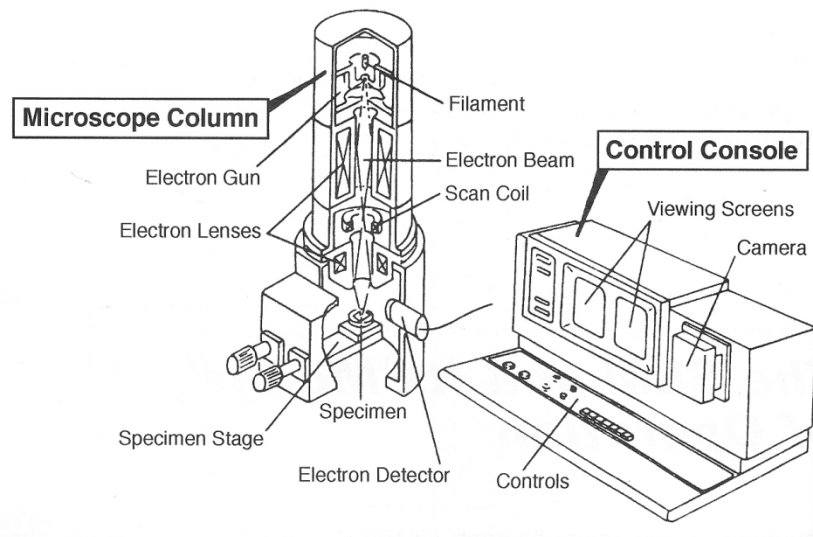
Signaalin emissioalueeseen vaikuttavat kiihdytysjännite ja näytemateriaalin järjestysluku. Suurella kiihdytysjännitteellä kevyen materiaalin emissioalue on syvä raskaan materiaalin emissioalueen ollessa matalampi. Täten SEM- kuvassa raskas alkuaine näkyy vaaleampana kuin kevyt alkuaine. (Goldstein et al. 2003 s. 21–59)

4.1.2 Toiminta

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa näytteen pintaa pyyhkäistään elektronisuihkulla piste pisteeltä. Pisteistä tulevien elektronien määrä on verrannollinen näytteen pinnan rakenteeseen. Saatu signaali vahvistetaan niin, että näytön intensiteetti saadaan vastaamaan ilmaistujen elektronien määrää. Pyyhkäisy tahdistetaan elektronisuihkun kanssa. (Suominen & Heikinheimo 1990)

4.1.3 Rakenne

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin rakenne voidaan jakaa neljään merkittävään pääkomponenttiin: elektronilähteeseen, magneettisiin linsseihin, poikkeutuskeloihin ja näytekammioon. Kuvassa 26 on esiteltynä pyyhkäisyelektronimikroskoopin yleinen rakenne.



Kuva 26: Tyypillinen SEM- laitteisto (Goldstein et al. 2003 s. 22)

4.1.3.1 Elektronilähde

Elektronilähteen tai elektronitykin (engl. electron gun) ensisijainen tarkoitus on tuottaa näytteeseen elektronisuihku. Elektronien liikkuvuuteen laitteen sisällä sekä elektronien ja näytteen väliseen vuorovaikutukseen vaikuttaa elektronien energia. Yleisimmät elektronitykit on varustettu volframihehkulankakatodilla. Parempaa resoluutiota vaativissa tutkimuksissa voidaan käyttää lantaaniheksaboridifilamenttia. Kyseisen filamentin etu on sen erittäin vähäinen kuluminen ja tästä johtuva pitkä käyttöikä, koska filamenttia ei kuumenneta. Jos edellä mainittu filamentti valitaan, vaaditaan kuitenkin huomattavasti parempi tyhjiö kuin volframilangalla. (Goldstein et al. 2003 s. 21–59)

Elektronilähteeltä vaadittavat ominaisuudet ovat elektronivirran stabiilisuus sekä pieni emissioalue. Elektronien suuri nopeusjakauma suihkussa lisää magneettilinssivirheitä, koska elektronien nopeus vaikuttaa niiden rataa linssissä. Täten mahdollisimman pistemäinen elektronisuihku parantaa resoluutiota. (Goldstein et al. 2003 s. 21–59)

4.1.3.2 Magneettiset linssit

Elektronit ovat sähköisesti varautuneita kappaleita. Tällöin niiden kulkurataan voidaan vaikuttaa sähkö- ja magneettikentillä. Valitsemalla sopivat kentät voidaan elektromagneettinen linssi muodostaa optisen linssin tapaan.

Magneettisten linssien tarkoitus on tarkentaa niille saapuva laaja elektronisuihku. Pienintä suihkun halkaisijaa rajoittavat linssivirheet, joista tärkeimpiä ovat geometriset ja kromaattiset virheet sekä diffraktio. Merkittävin virhe, astigmaattisuus eli hajataitto, joka kuuluu geometrisiin virheisiin, pystytään kompensoimaan SEM:iin asennetuilla astigmaattisuuden kompensointikeloilla, stigmaattorilla. (Goldstein et al. 2003 s. 21–59)

4.1.3.3 Poikkeutuskelat

Elektronisuihkun liikuttelu näytteen pinnalla suoritetaan poikkeutuskelojen synnyttämän magneettikentän avulla. Keloja tarvitaan tähän neljä, jotta liikuttelu voidaan suorittaa pysty- ja leveyssuunnassa. Suihkun paikka näytteen pinnalla saadaan syöttämällä saha-aaltoa keloihin. (Suominen & Heikinheimo 1990)

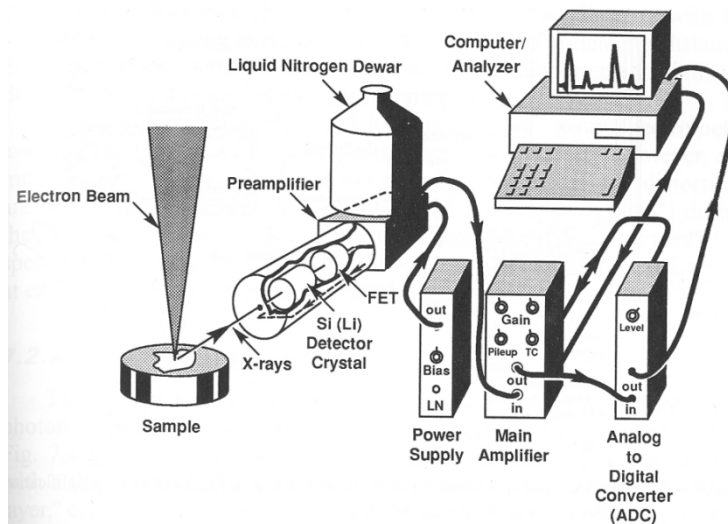
Aallontaajuutta muuttamalla voidaan säätää pyyhkäisy nopeutta ja amplitudin muutoksella saadaan tarvittava suurennos. (Suominen & Heikinheimo 1990)

4.1.3.4 Näytekammio

Näytekammio on nimensä mukaisesti paikka, jonne näyte sijoitetaan. Kammioon ime-
tään pumpuilla vakuumi. Näytteen vaihtaminen voi tapahtua kahdella eri tapaa, riippu-
en onko näytekammion yhteydessä etukammio vai ei. Etukammiota käytettäessä se il-
mata ja evakuoidaan näytettä vaihdettaessa. Kyseinen toimenpide säästää huom-
attavasti aikaa, kun suurempitilavuista näytekammiota ei tarvitse ilmata ja evakuoida. Il-
man etukammiota täytyy koko näytekammio avata näytettä vaihdettaessa. Tosin etu-
kammion haittapuolena voi olla joskus sen pienuus tietyissä dimensioissa. (Suominen
& Heikinheimo 1990)

4.2 Energiadiispersiivinen menetelmä (EDS)

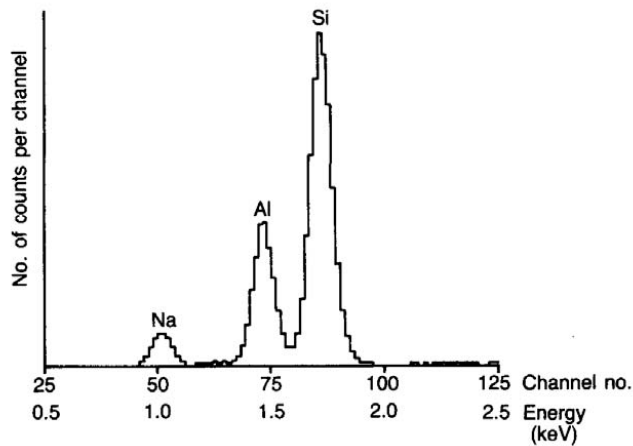
Energiadiispersiivinen spektroskopia eli EDS (engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy)
on alkuaineanalyysimenetelmä, jota käytetään tunnistamaan näytteen sisältämät alku-
aineet ja niiden pitoisuudet. EDS-menetelmä perustuu näytteen atomien emittoimien
röntgensäteiden energian ja intensiteetin mittaamiseen. Itse laitteisto koostuu tunnis-
timesta, signaalinvahvistimesta, monikanava- analysaattorista sekä ATK-, näyttö- ja tu-
lostusyksiköstä. Kuvassa 27 on esiteltynä EDS-menetelmän vaatima laitteisto. (Gold-
stein et al. 2003 s. 21–59)



Kuva 27: Tyypillinen EDS- laitteisto (Goldstein et al. 2003 s. 299)

Näytteestä emittoituneet röntgensäteet muodostavat elektroni-aukkopareja EDS-tun-
nistimessa. Elektroni-aukkoparit ovat röntgensäteiden energiaan verrannollisia pulsse-

ja. Pulssit vahvistetaan ja siirretään monikanava- analysaattorille. Analysaattori luokittelee pulssit niiden vahvuuden perusteella eri kanaville. Emittoituneiden röntgensäteiden energiat vastaavat tietyn vahvuisia pulsseja. Näin analysaattoriin muistiin muodostuu spektri. Spektristä voidaan näytteessä olevat alkuaineet ja niiden pitoisuudet tunnistaa. Kuvassa 28 on esiteltynä tyypillinen EDS-spektri. (Goldstein et al. 2003 s. 21–59)



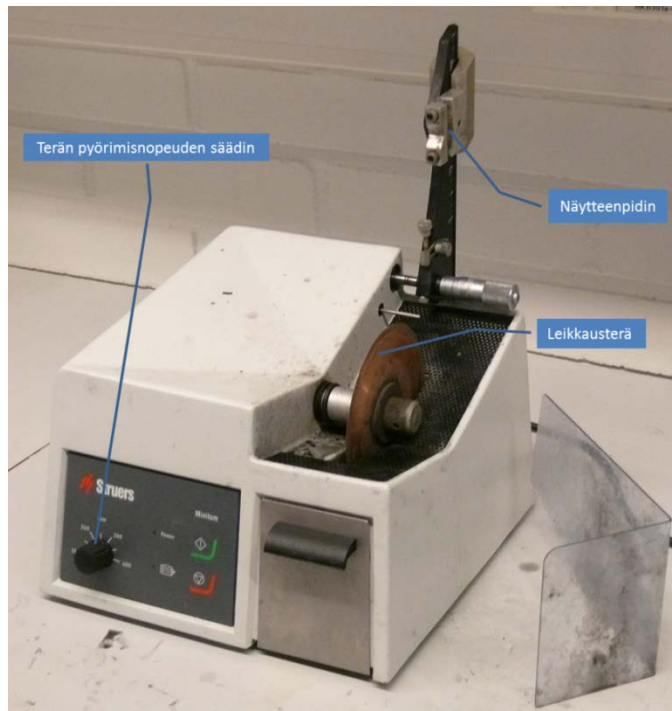
Kuva 28: Tyypillinen EDS- spektri, jossa natrium-, alumiini- ja tinapiikit (CFAMM 2014)

4.3 Näytteen valmistus

Pyyhkäisyelektronimikroskooppitutkimusta varten näytteen pinta on tehtävä sopivaksi, jotta se voi muodostaa luettavia kuvia tutkittavan aineen pinnasta ja luotettavia alkuaineanalyysyjä. Näytteiden valmistaminen ei kuitenkaan vaadi monimutkaisia menetelmiä. Valmistus koostuu neljästä tai viidestä vaiheesta, riippuen tutkittavasta aineesta. Tutkittava aine tulee ensin leikata, hioa, valaa epoksinapiksi, kiillottaa ja lopuksi mahdollisesti pinnoittaa.

4.3.1 Leikkaus

Näyte tulee leikata sopivan kokoiseksi, jotta se mahtuu SEM:n näytekammioon. Näyte leikataan myös siten, että haluttu, tutkittava pinta saadaan esille. Näytteiden leikkamiseen käytetään yleensä tarkoitukseen suunniteltua näyteleikkuria. Kuvassa 29 on esiteltynä kokeellisessa osiossa käytetty Struers-näyteleikkuri.

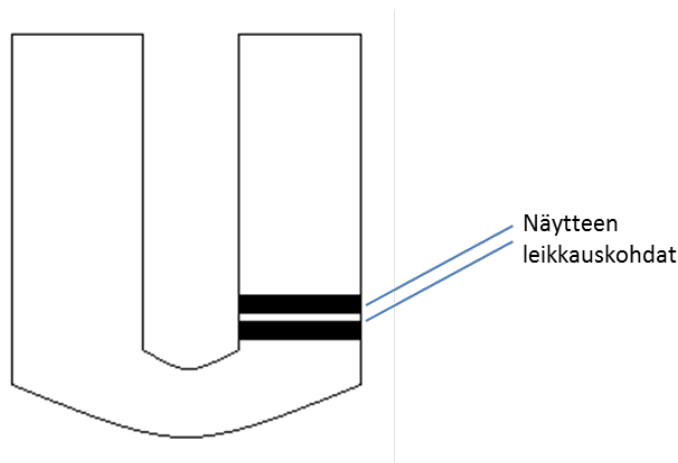


Kuva 29: Kokeellisen osion näyteleikkuri

Kokeellisessa osuudessa leikattiin kuvan 30 mukaisia kuonanäytteitä freeze lining-kokeista. Näytteet ovat hiljattain tehdyn tutkimuksen (Kalliala 2014) `jäämistöä`. Kuva 31 esittää kuvan 30 kuonakappaleen kaavamaisista poikkileikkauskuvaa, jossa on havainnollistettu näytteenottokohdat.



Kuva 30: Tutkittava synteettinen freeze lining ennen näytteen valmistusta, muokattu (Kalliala 2014)

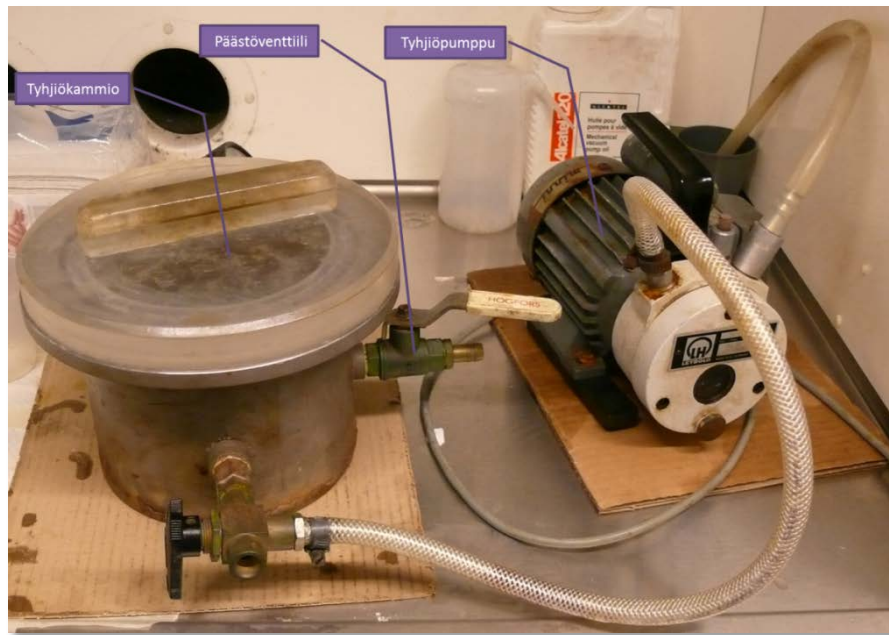


Kuva 31: Kuonakappaleen poikkileikkauskuva, jossa on esiteltyinä näytteidenotto-kohdat

4.3.2 Epoksinapin valmistaminen

Tutkittavat näytteet tulee valaa näytenapeiksi, jotta niitä voidaan helpommin hioa ja kiillottaa. Työn kokeellisessa osuudessa napin täyteaineena käytettiin epoksiseosta. Epoksiseos tehdään sekoittamalla hartsia (Struers EpoFix Resin, Tanska) ja kovettinta (Struers EpoFix Hardener). Kokeellisessa osuudessa epoksiseos valmistettiin hartsin ja kovettimen suhteella 7,5/1 ml per nappimuotti. Aineita sekoitettiin keskenään noin 2-3 minuuttia. Tämän jälkeen seos kaadettiin muottiin, jossa näyte oli asetettu pohjalle, tutkittava puoli alaspäin.

Seoksen kaadon jälkeen muotti vietiin ilmatiiviiseen astiaan. Astiaan imettiin alipaine tyhjiöpumpulla. Tyhjiön tarkoituksena on imeä seoksesta sinne jääneet kaasut kuplitamalla ne epoksin pintaan. Tyhjiöimu lopetettiin, kun ei enää havaittu uusien kuplien syntymistä. Tyhjiöimu kesti yleensä noin 10 minuuttia. Lopuksi muotteihin upotettiin näytenumerolliset paperin palat, jotta näytteen tunnistaminen olisi mahdollista. Epoksinappien annettiin jähmettyä noin kahdeksan tuntia ennen muottien poistoa. Kokeellisessa osuudessa, jähmettymisen varmistamiseksi, muottien annettiin jähmettyä yön yli ennen seuraavaa vaihetta. Kokeellisessa osuudessa, tyhjiön synnyttämiseen käytetty laitteisto on esitelty kuvassa 32.



Kuva 32: Tyhjiölaitteisto kaasujen poistoa varten

4.3.3 Hionta ja kiillotus

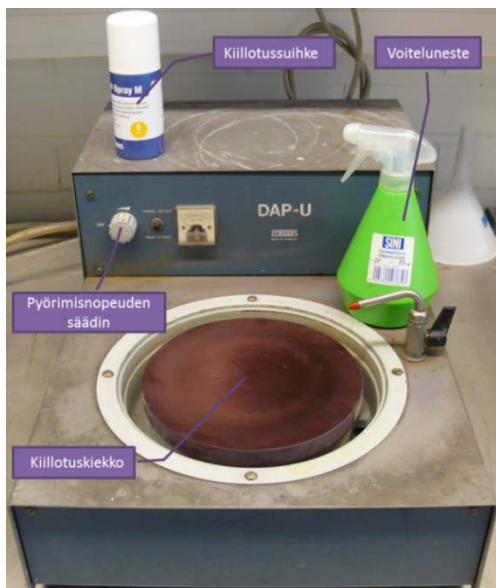
Jähmettymisen jälkeen epoksipalat poistettiin muoteista ja aloitettiin hionta. Näytteiden hionta suoritettiin Struers-hiontakoneilla neljässä vaiheessa piikarbidi-vesihiomalaikoilla. Epoksipaloja hiottiin P240, P400, P800 ja P1200 karkeuksisilla hiomalaikoilla (EcoWet, Mirka Finland) aloittaen karkeimmasta P240 kiekosta, jatkaen aina hienompaan kiekkoon.

Hionta kesti noin 3-5 minuuttia per kiekko. Jokaisen hionnan välissä tarkistettiin hionnan laatu valomikroskoopilla. Hionnan aiheuttamaa kuumentumista estettiin kiekon pinnalle johdetulla vesijohtovedellä. Toimenpide myös poisti näytteestä irtoavaa ainesta. Ennen epoksipalan näytteenpuoleisen sivun hiomisen aloittamista hiottiin epoksipala SEM:n maksimikorkeuden alle (<10 mm), hiomalla näytteen puolen vastakkaista puolta karkeimmalla P240 hiomakiekolla. Kokeellisessa osuudessa käytetty Struers-hiomakone on esitelty kuvassa 33.



Kuva 33: Kokeellisessa osuudessa käytetty Struers- hiomakone

Hiontojen jälkeen epoksipalojen työstöä jatkettiin kiillotuskiekoilla. Jokaista epoksipalaa kiillotettiin kertaalleen 6 μm , 3 μm ja 1 μm kiillotuskiekoilla Struers:n DAP-U timanttkiillotuskoneessa noin 10 minuutin ajan, kierrosnopeuden ollessa noin 150 rpm. Kiillotuksessa kiekon pinnalle lisättiin sille ominaista timanttkiillotussuihketta (6 μm kiekolle Struers DP-Spray M, 1 μm ja 3 μm kiekolle Struers DP-Spray P tai M) sekä alkoholipohjaista voitelu- ja jäähdytysnestettä (Struers DP-Lubricant Blue). Kiillotuksen jälkeen näytteen pinnan laatu tarkistettiin metallimikroskoopilla (Olympus PMG3). Kuvasssa 34 on esiteltynä kokeellisen osuuden kiillotuksessa käytetty Struers- timanttkiillotuskone.



Kuva 34: Kokeellisessa osuudessa käytetty, Struers DAP-U- timanttkiillotuskone

4.3.4 Hiilipinnoitus

Jotta näyte voidaan analysoida pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, tulee sen johtaa sähköä. Tämä siksi, että elektronisuihku ei aiheuttaisi näytteen varautumista ja että elektroneja saadaan irrotetuksi näytteestä. Näytteet hiiletetään, jotta niiden pinnalle muodostuisi sähköä johtava pinnoitus. Jotkin pyyhkäisyelektronimikroskoopit toimivat alhaisessa tyhjiössä. Tässä tapauksessa näytteitä ei tarvitse hiilipinnoittaa. Myös tapauksissa, joissa näytteet johtavat sähköä, ei hiilipinnoitusta tarvita.

Kokeellisessa osuudessa näytteet pestiin ensin etanoliliuoksessa ultraäänipesurissa. Pesun jälkeen näytteet laitettiin sputterointilaitteen (Leica EM SCD050) näytekammioon, maksimissaan neljä näytettä kerrallaan. Kammion kanteen pyöritettiin vastusten ympärille hiililankaa, kammio suljettiin ja aloitettiin tyhjiön imu. Kammioon imettiin $10^{-1,5}$ millibaarin tyhjiö. Tyhjiön imun jälkeen kahden vastuksen välille syötettiin sähkövirtaa noin kymmenen sekunnin ajan, jolloin hiililanka kuumeni. Syötettävän sähkövirran suuruus oli joko 1,5 tai 2,5 ampeeria riippuen hiililangan asennustavasta. Kuumentun hiililangan avulla näytteen pinnalle saatiin syntymään hiilipinnoite. Kokeellisessa osiossa käytetty hiilipinnoituslaitteisto on esiteltynä kuvassa 35.

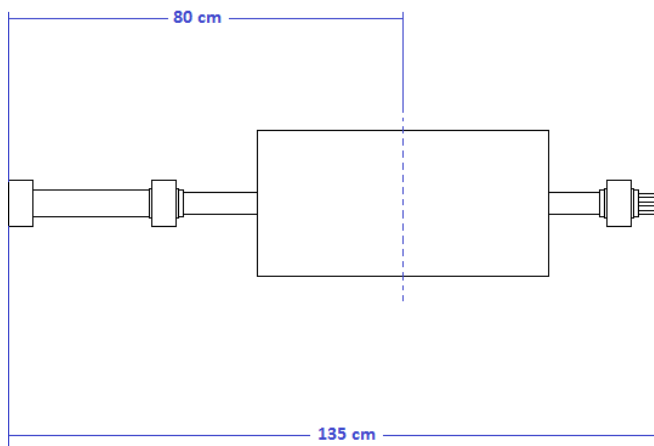


Kuva 35: Kokeellisessa osuudessa käytetty Leica EM SCD050 sputterointilaitte

4.4 Hehkutusuuni

Työn kokeellisessa osiossa käytettiin näytteiden hehkutukseen vaakatasossa olevaa, piikarbidivastuksella (SiC) kuumennettavaa Heraeus- putkiuunia. Kuvassa 36 on kuvattuna putkiuunin yksinkertaistettu rakenne.

Hehkutusuunin yhteydessä oli käytössä ATK- järjestelmä, johon oli kytkettynä Keithley 2010 ja 2000 multimeter-mittarit, joilla tarkkailtiin termoelementtien tuottamia jännitteitä. Lämpötilan tarkkailuun käytettiin Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun TDM-ryhmässä erityisesti uunia varten tehtyä Keithley Measurements v351-ohjelmaa.



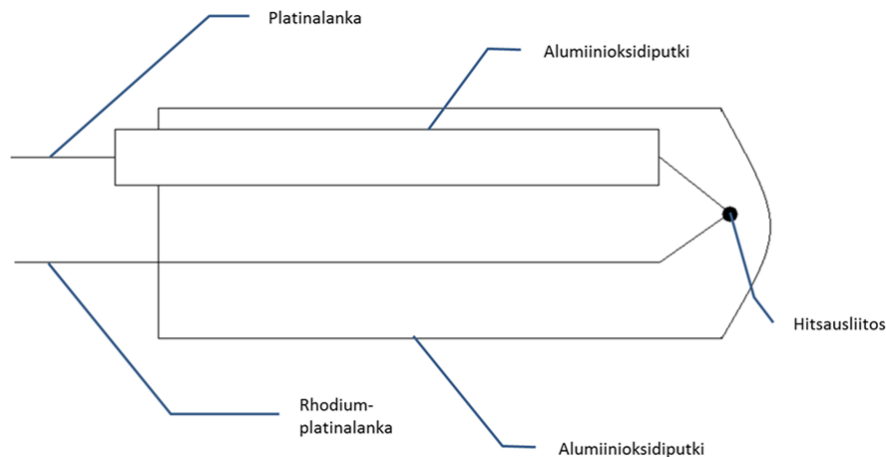
Kuva 36: Yksinkertaistettu hehkutusuunin rakenne: vasemmalla vesijäähdytetty uunipää näytteen siirtämiseksi uuniin ja uunista

4.4.1 Termoelementti

Termoelementillä tai termoparilla tarkoitetaan yleiskäyttöistä lämpötila-anturia. Sen toiminta perustuu Seebeck- ilmiöön. Ilmiössä kahden eri johteen väliset liitokset aiheuttavat termojännitteen, mikäli niitä pidetään eri lämpötiloissa. Ilmiön keksi saksalaisvirolainen fyysikko Thomas Seebeck vuonna 1821. (Pollock 1991)

Kun metallilangan eri kohdat ovat eri lämpötiloissa, eli metallilangan yli on lämpötila-gradientti (dT/dl), syntyy sähkömotorinen voima. Sähkömotorinen voima on riippuvainen paitsi lämpötilasta, niin myös materiaalista. Kun kahta eri metallia olevat langat liitetään toisesta päästä yhteen, muodostuu lankojen vapaiden päiden välille jännite, joka on verrannollinen liitoskohdan lämpötilaan. Kuvassa 37 on esiteltynä kokeellisessa

osassa käytetty, platina-rodium- termoelementti (Johnson- Mattby (UK), kalibroitu Pt/Pt10Rh termoelementti, jonka tarkkuus on ± 1 °C, lämpötiloissa <1100 °C Johnson- Mattby Certificate N:o W20816). Kyseistä termoelementtiä käytettiin määrittämään myös hehkutusuunin työputken lämpötilaprofiili.

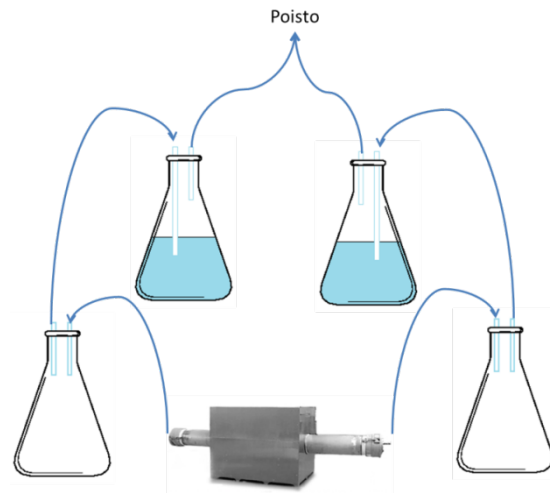


Kuva 37: Kokeellisessa osuudessa käytetyn platina-rodium- termoelementin rakenne

Kuvan 37 termoelementti koostuu platina- ja platina-rodium-langasta, jotka on hitsattu yhteen toisesta päästä. Toinen langoista on pujotettu alumiinioksidiputkeen, jotta langat eivät kosketa toisiaan kuin liitoskohdasta. Lankojen päällä on vielä suojaava, suuremman halkaisijan omaava alumiinioksidiputki, jonka toinen pää on suljettu. Lankojen toiset päät kytketään jännitettä mittaavaan laitteistoon mittauksia tehdessä.

4.4.2 Kaasujärjestelmä

Jos hehkutus halutaan suorittaa jossakin muussa kuin normaalin ilman atmosfäärissä, tulee uunin yhteyteen rakentaa kaasujärjestelmä kaasun syötölle ja poistolle. Kokeellisessa osiossa käytettävän putkiuunin yhteyteen rakennettiin argon-kaasulle soveltuva kaasujärjestelmä, jossa uunin sisäputken keskikohdille johdettiin kaasupullosta laboratoriokäyttöön valmistettua argon-kaasua (99,99 % Ar, AGA). Kaasu johdettiin pois uunista, molemmista päistä ilmatiiviisiin erlenmeyer-pulloihin, joista edelleen vedellä täytettyihin, ilmatiiviisiin pulputuspulloihin. Tässä kohdassa voitiin tasata kaasujen ulosvirtaus veteen menevien pillien korkeuden säädöllä. Pulputuspullojen jälkeen molemmat kaasulinjat yhdistettiin poistokaasulinjaan. Kaasujärjestelmän yksinkertaistettu installatio on esitelty kuvassa 38.



Kuva 38: Hehkutusuunin yhteyteen rakennettu järjestelmä kaasun ulosvirtausta varten

4.5 SEM-tutkimus

SEM- tutkimukset näytteiden mikrorakenteiden tarkastelemiseksi suoritettiin Leo 1450 (Zeiss, Saksa) pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, johon oli liitetty Oxford INCA X-Max (Oxford Instruments, Englanti) (50 mm²) EDS- laitteisto. Alkuaineanalyysin tulokset saatiin Oxford Instruments INCA-Energy- ohjelmalla. INCA Energy käyttää XPP matriisikorjausalgoritmia, joka luokitellaan Phi-Rho-Z menetelmäksi. Tämän tyyppinen matriisikorjaus soveltuu hyvin hapettuneiden pintojen analysointiin, koska se ottaa kevyiden aineiden absorptioefektin hyvin huomioon.

5 Kokeellinen osa – SEM tutkimukset

Näytteet on nimetty seuraavanlaisesti: Näytteen numero / hehkutusaika tunteina. Taulukossa 2 on esitetty jokaisen näytteen koostumukset.

Taulukko 2: Kuonanäytteiden tiedot

Näyte	Upotuskokeen pvm.	Kuona	Cu p-%
1	9.10.13 (holkki)	FeO _x -SiO ₂	21,5
2	11.10.13	FeO _x -SiO ₂	26,0
3	15.10.13	FeO _x -SiO ₂	25,1
4	18.10.13 (holkki)	FeO _x -SiO ₂	29,1
5	1.11.13 (holkki)	Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	38,0
6	1.11.13 (paljas, sondi)	Cu ₂ O-Fe ₂ O ₃	38,0

Tämä osio käsittelee SEM:llä otettuja kuvia ja analyysieja näytekohtaisesti. Jokaisesta näytteestä valittiin noin viisi analyysikohtaa, tutkittavan näytteen koosta riippuen, matkalla kylmältä pinnalta kuumalle. Analyysin kohteiksi pyrittiin saattamaan kaikki silminnähden erilaiset faasit. Näytteiden tarkastelussa, kuumalla pinnalla tarkoitetaan lähinnä sulaa kuonaa olevaa freeze liningin osaa ja kylmällä pinnalla vuorausta lähinnä olevaa pintaa. Keskivaihe sijaitsee kuuman ja kylmän pinnan välissä. Osa faaseista oli kooltaan niin pieniä, että elektronisuihkun halkaisija ei ollut riittävän pieni poimimaan pelkkää yksittäistä faasia. Tästä johtuen näiden kohtien analyysit ovat vain suuntaa-antavia. Jokaisesta näytteestä otettiin myös kuvasarja kylmältä pinnalta kuumalle. Kuvasarjasta valmistettiin panoraamakuva, jotta faasimuutokset olisi helpompi huomata. Näytekohtaiset analyysit sekä panoraamakuvat löytyvät omina liitteinään. Osa kuvista on manipuloitu jälkeenpäin kontrastin ja kirkkauden osalta, jotta eri faasit olisi helpompi havaita.

Näytteet 1-4 ovat peräisin korkeakuparisista suorasulatuskuonista. Näytteet 5-6 ovat silikavapaista CuO_x-FeO_x kuonista muodostuneita freeze liningejä. Missään näytteissä ei havaittu sulafaasin läsnäoloa.

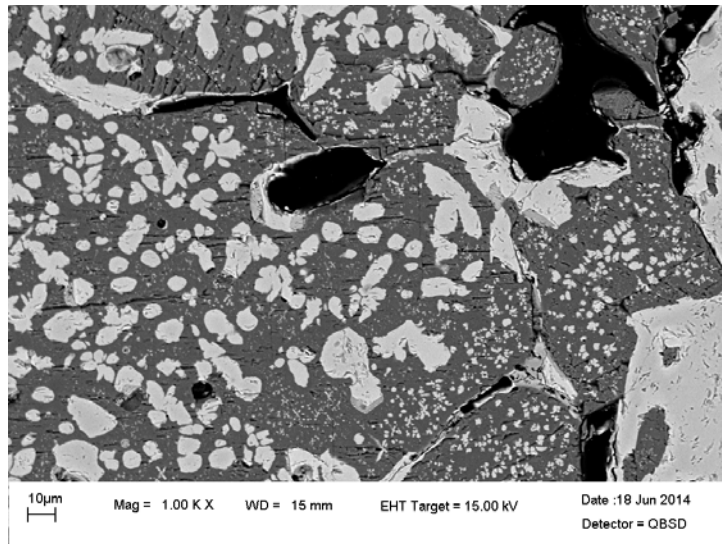
5.1 Näyte 1/24h

Näytettä 1/24h tutkittiin kuvien ja analyysien avulla kylmältä pinnalta, keskikohdalta sekä kuumalta pinnalta. Valituilta kohdilta otettiin kuvat kolmella eri suurennoksella: 100x, 1000x ja 2000x. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liit-

teessä 4. Koko näytteen pintaa kuvaava panoraamakuva on esitetty liitteessä 2 ja otettujen kuvasarjojen lisäkuvat ovat esiteltyinä liitteessä 3.

5.1.1 Kylmä pinta

Kuvassa 39 on kuvattu näytteen 1/24h kylmää pintaa.

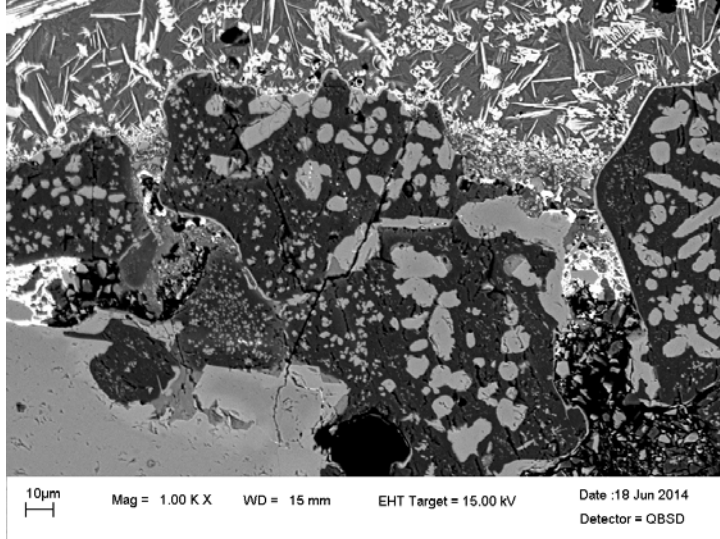


Kuva 39: Näyte 1/24h, kylmän pinnan rakennetta, 1000x suurennoksella

Yllä olevan kuvan 39 ja liitteen 3 lisäkuvien perusteella nähdään, että kylmän pinnan kylmän puolen vuorausmateriaalihakon rakenne on huokoista. Huokoset näkyvät kuvissa mustina aukkoina. Näytteen 1/24h kylmin pinta näkyy SEM- kuvissa yleisesti hyvin tummana verrattuna loppunäytteeseen. Tämä viittaa kyseisen pinnan sisältävän kevyempiä alkuaineita loppunäytteeseen verrattuna. Tumma, matriisimainen pinta sisältää alkuaineanalyysin perusteella noin 61 p-% magnesiumia ja 36 p-% happea. Täten kyseinen mikrorakenne on magnesiumoksidia (MgO). Analyysin mukaan vaalean harmaat alueet koostuvat noin 31 p-% hapestä, 14 p-% magnesiumista, 26,5 p-% kromista, 7 p-% alumiinista ja 15 p-% raudasta. Täten voidaan päätellä, että pääyhdiste alueella on $\text{MgO}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Kuvassa 39 on nähtävissä myös pieniä tumman harmaita alueita, jotka ovat syntyneet vaalean harmaiden alueiden välittömään läheisyyteen. Nämä alueet koostuvat suureksi osaksi noin 31 p-% hapestä, 32 p-% kalsiumista. Voidaankin päätellä, että kyseinen faasi on pääosin kalsiumoksidia, eli kalkkia (CaO).

5.1.2 Kylmän pinnan ja keskivaiheen välinen rajapinta

Kuva 40 esittää näytteen 1/24h kylmällä pinnalla selvästi erottuvaa kuonan ja tiilen rajapintaa.



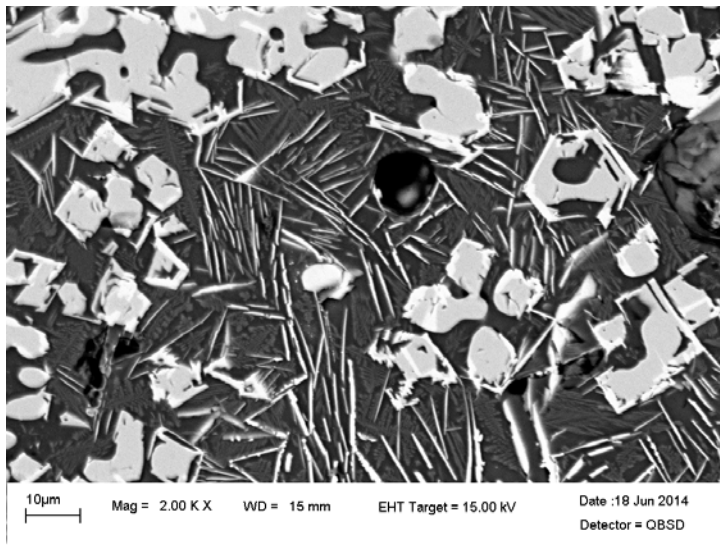
Kuva 40: Näyte 1/24h kylmä rajapinta, 1000x suurennos

Yllä olevasta kuvasta 40, liitteen 3 lisäkuvista, sekä liitteen 2 panoraamasta on nähtävissä selkeä faasirakennemuutos. Rajapinnassa aiemmin mainittu tumma rakenne muuttuu yleisesti ottaen vaaleammaksi, kun liikutaan näytteen kuumaa pintaa kohden. Rajapinnan välittömässä läheisyydessä, kuumemmalla puolella, on havaittavissa hienoa, vaaleata faasirakennetta. Tietyissä osissa tätä aluetta vaalea faasi on kasvanut tummemman harmaan faasin päälle. Rajapinnan kylmällä puolella esiintyvä tumma matriisi on liitteen 3 alkuaineanalyysin perusteella magnesiumoksidia. Rajapinnan kylmän puolen matriisiin joukossa sijaitsevat tumman harmaat alueet koostuvat noin 31 p-% hapestä, 32 p-% kromista, 14 p-% magnesiumista, 9 p-% alumiinista ja 7 p-% raudasta. Tätä tumman harmaata faasirakennetta voidaan luotettavasti pitää $\text{MgO}(\text{Fe,Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$:na. Rajapinnan kylmällä puolella esiintyy myös yksittäisiä, suhteellisen suuria valkoisia alueita. Nämä alueet sisältävät yli 90 p-% kuparia ja pieniä määriä happea. Alueet voidaan luokitella metalliseksi kupariksi. Siirryttäessä rajapinnasta kohti näytteen kuumaa pintaa alkaa rakenteesta erottua neulasmaisia sekä dendriittimäisiä vaaleita faaseja, jotka ovat koostumuksensa perusteella delafossiittia. Dendriittimäiset ja neulasmaiset delafossiittirakenteet ovat todennäköisesti syntyneet lisäkuvis-

ta havaittavien tumman harmaiden magnetiittirakenteiden päälle ja välittömään läheisyyteen. Rajapinnan kuuman puolen vaaleiden faasien välissä esiintyy tummaa, amorfista lasifaasia.

5.1.3 Keskivaihe

Kuva 41, sekä liitteiden 3 ja 4 alkuaineanalyysit ja lisäkuvat havainnollistavat näytteen 1/24h keskikohdan faasirakenteita eri suurennoksissa. Yleisesti ottaen voidaan todeta, että kyseisen alueen rakenne on nyt freeze liningiä.



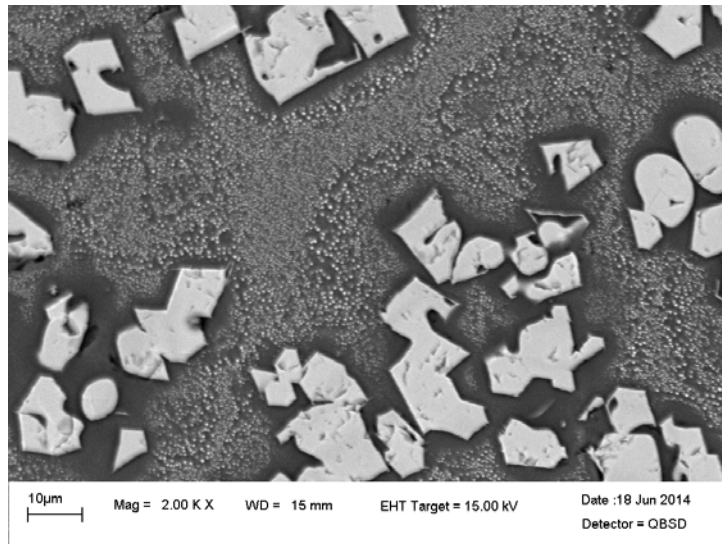
Kuva 41: Näyte 1/24h keskikohdan kylmää puolta, 2000x suurennos

Kuvasta 41 on nähtävissä, että neulasmaisten, vaaleiden kiteiden osuus yleiskuvassa on kasvanut rajapinnan jälkeen. Lisäksi neulasten koot ovat kasvaneet. Kuvassa esiintyy myös isompia, vaaleita faaseja, jotka ovat kasvaneet tumman harmaiden alueiden päälle. Liitteen 4 alkuaineanalyysin perusteella tumman harmaat alueet koostuvat pääosin noin 25 p-% hapestä ja 60 p-% raudasta. Täten voidaan olettaa, että nämä tumman harmaat alueet ovat magnetiittia (Fe_3O_4). Vaaleiden neulasmaisten sekä magnetiittikiteiden pinnoille kasvaneiden kiteiden alkuaineanalyysien mukaan alueet koostuvat enimmäkseen hapestä, raudasta ja kuparista. Alkuainepitoisuuksien perusteella kyseessä on mitä ilmeisimmin delafossiitti (CuFeO_2). Kuvissa on myös havaittavissa yksittäisiä metallisen kuparin faaseja, jotka näkyvät kirkkaan vaaleina ympyrän muotoisina alueina ja koostuvat suurimmaksi osaksi kuparista. Vaaleiden alueiden välissä esiintyy tummempaa matriisia. Tämä alue koostuu suurimmaksi osaksi hapestä (n. 40

p-%), alumiinista (n. 5 p-%), piistä (n. 25 p-%) ja kuparista (n. 5-10 p-%). Alue on amorfisen lasimatriisi, joka koostuu suurimmaksi osaksi piidioksidista.

5.1.4 Kuuma pinta

Kuva 42 esittää näytteen 1/24h kuuman pinnan faasirakenteita 2000x suurennoksella.



Kuva 42: Näyte 1/24h, kuuman pinnan kylmä puoli. Vaaleiden alueiden ympärillä on havaittavissa tummia diffuusiopihoja, jotka ovat köyhtyneet raskaammasta aineesta, 2000x suurennos.

Kuvasta 42 nähdään, että neulasmaiset faasit ovat täysin kadonneet yleiskuvasta. Yleiskuvaa hallitsevat suuret, kulmikkaat ja vaaleat faasialueet. Liitteen 4 alkuaineanalyysi antaa näille alueille koostumukseksi noin 26 p-% happea, 51 p-% rautaa ja 14 p-% kuparia. Tämä tulos viittaa kuprospinelin (CuFe_2O_4) koostumukseen. Näiden faasien välissä on nähtävissä hyvin hienoa, raemaista faasia sekä tummempaa amorfista lasifaasia. Kuitenkin vaaleiden kiteiden läheisyydessä esiintyy matriisialueita, joissa ei ole havaittavissa vaaleita rakeita ollenkaan. Nämä alueet ovat köyhtyneet raskaammasta aineesta diffuusion johdosta (diffuusiopiha), todennäköisesti kuparista ja raudasta. Kun liikutaan kuuman pinnan kuumaan päähän, hienon raemaisen faasin raekoko pienenee entisestään.

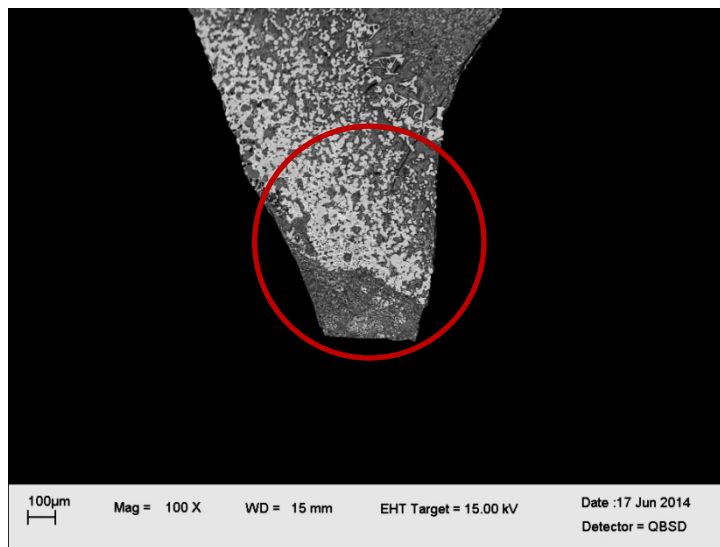
5.2 Näyte 2/24h

Näytettä 2/24h tutkittiin kuvien ja analyysien avulla kylmältä pinnalta, keskikohdalta sekä kuumalta pinnalta. Näytteen kylmällä pinnalla esiintyi pienellä alueella hyvin eri-

laisia mikrorakenteita, joten kyseisen pinnan alueista otettiin tarkasteluun enemmän kuvia kuin muista pinnoista. Lisäksi tutkittava näyte oli kooltaan suuri, joten tämänkin seikan takia päätettiin ottaa runsaasti kuvamateriaalia. Osiossa on esillä vain muutama havainnoillistava kuva. Loput näytteestä otetut kuvat on esitelty liitteessä 6. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liitteessä 7. Koko näytteen pintaa kuvaava panoraamakuva on esitetty liitteessä 5.

5.2.1 Kylmä pinta

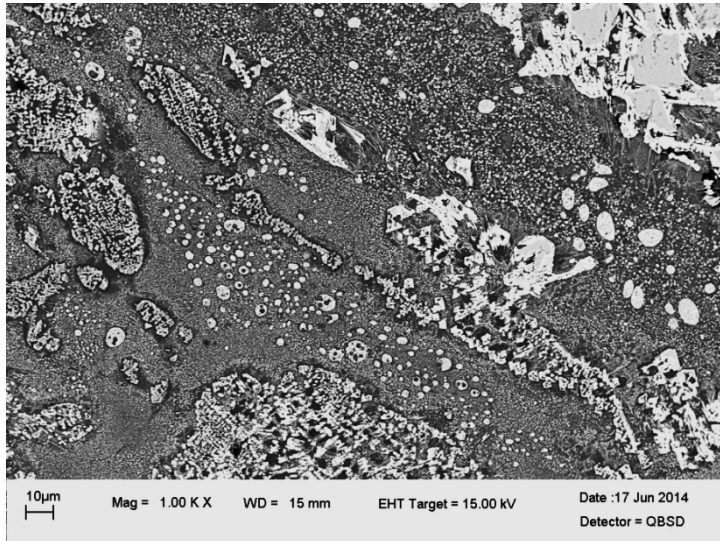
Kuvassa 43 on esiteltynä 100x suurennoksella alue, jota kuvissa 44–45 ja liitteen 6 lisäkuvissa on tarkasteltu tarkemmin.



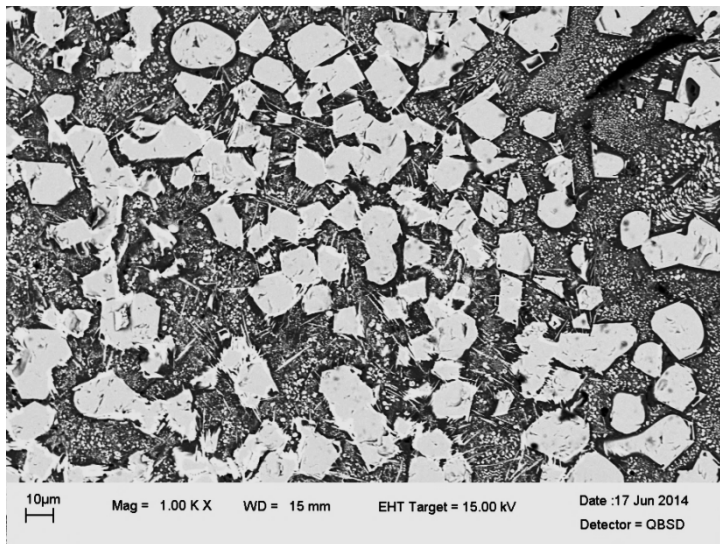
Kuva 43: 100x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta. Kuvaan on merkitty alue, jota seuraavat kuvat 44–45 tarkastelevat

Kuvissa 43–45 on nähtävissä seuraavia yksityiskohtia. Aivan näytteen kylmällä reunalla (kuva 44) voidaan nähdä vaaleita pallomaisia, erikokoisia kuparioksidifaaseja. Nämä pallomaiset faasit sisältävät kuitenkin liitteen 7 ensimmäisen alkuaineanalyysin mukaan huomattavia määriä rautaa (14,9–22,8 p-%) ja piitä (7,6–10,3 p-%). Kyseiset arvot johtuvat hyvin todennäköisesti alkuaineanalyysin otanta-alueen laajuudesta. Yleiskuvassa vallitseva faasi on tumma amorfinen matriisi, jossa on havaittavissa hyvin hienoja vaaleita rakeita. Kun liikutaan kuumaa pintaa kohti, on näkyvissä muutamia isoja vaaleita rakennekokonaisuuksia. Rakenteet eivät ole kuitenkaan yhtenäisiä vaaleita alueita, vaan rihmastomaisia. Alkuaineanalyysi antaa näiden alueiden kupari-, happi- ja rauta-

pitoisuuksiksi korkeat arvot (21,1–24,6 p-% O, 26,9–32,7 p-% Fe ja 39,9–47,9 p-% Cu). Liikuttaessa kauemmas kylmältä pinnalta tulee yleiskuvaan enenevässä määrin tumman harmaita magnetiittifaaseja, joita pinnoittavat vaaleammat delafossiittikiteet. Magnetiittifaasien välissä on nähtävissä tummaa amorfista matriisia, jonka seassa näkyy pieniä rae- ja neulasmaisia delafossiittikiteitä.

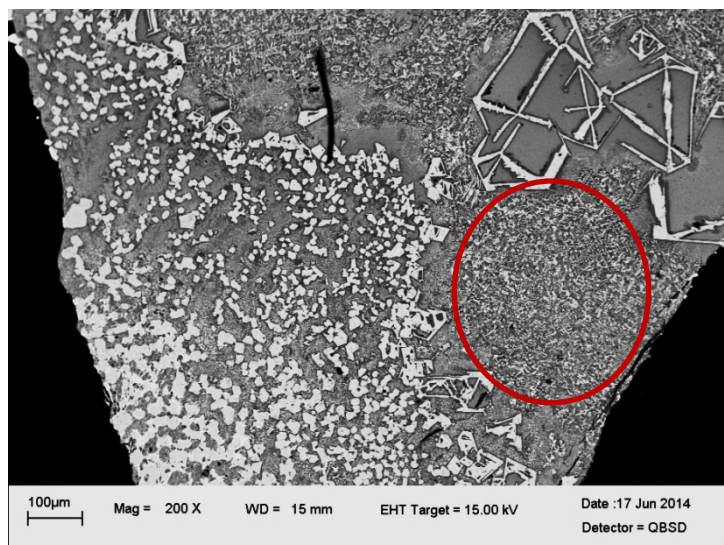


Kuva 44: 1000x suurennos näytteen 2/24h kylmältä reunalta

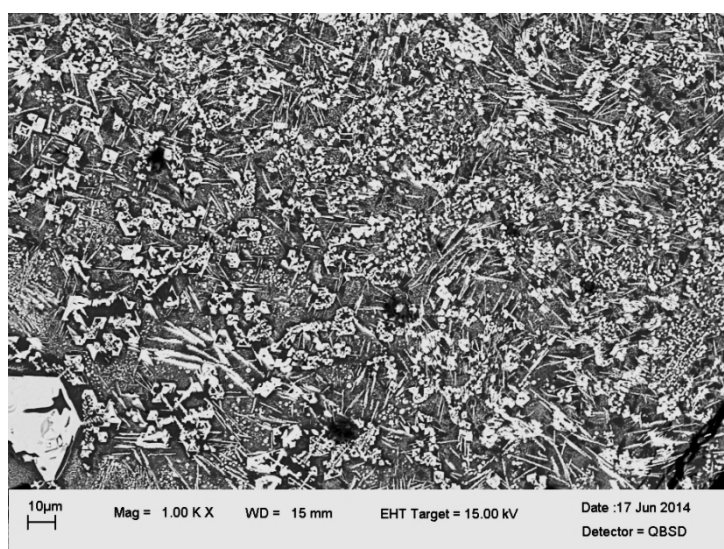


Kuva 45: 1000x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta

Kuvassa 46 on esillä muusta ympäristöstä poikkeava hienorakenteinen alue, jota on tarkasteltu tarkemmin kuvassa 47 ja liitteen 6 lisäkuvissa.



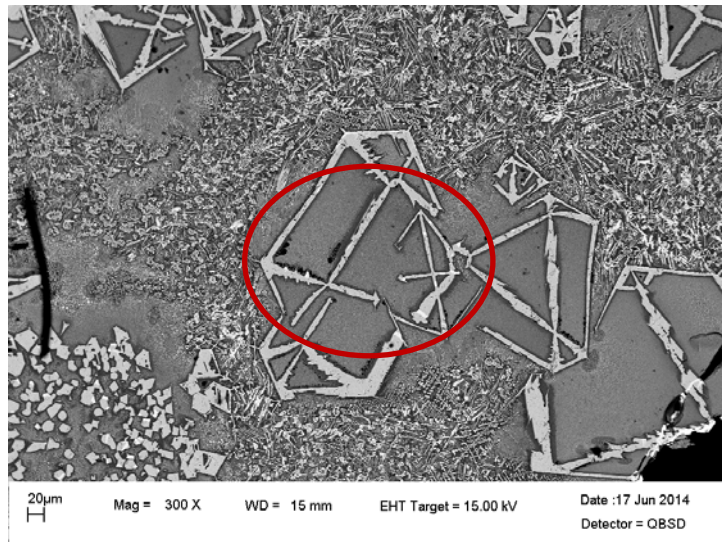
Kuva 46: 200x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta. Merkityllä alueella on näkyvissä hienoa mikrorakennetta, jota on esitelty tarkemmin kuvassa 30



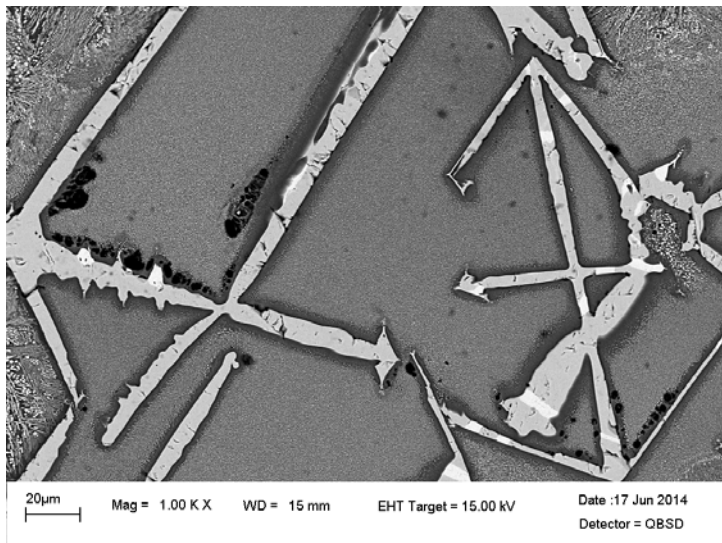
Kuva 47: Kuvan 29 merkityn alueen mikrorakennetta 1000x suurennoksella

Kuvissa 46–47 on näkyvillä alue, joka koostuu tummasta amorfisesta matriisista, jonka pinnalle on kiteytynyt pieniä tumman harmaita magnetiittifaaseja. Niiden pinnalle ja reunoille on muodostunut vaalean harmaita delafossiittifaaseja. Yleiskuvassa on myös selvästi havaittavissa pienempiä raemaisia kuparioksidifaaseja ja neulasmaisia delafossiittifaaseja. Kuvissa esiintyvät faasialueet ovat kuitenkin kooltaan hyvin pieniä, joten liitteen 7 alkuaineanalyysin kohtiin oli vaikea saada yksittäistä faasia.

Kuvassa 48 on esillä näytteen 2/24h kylmällä pinnalla sijaitseva alue, joka poikkeaa huomattavasti alueen muusta ympäristöstä.



Kuva 48: 300x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta. Merkityn alueen mikrorakennetta on tarkasteltu tarkemmin kuvassa 49



Kuva 49: Kuvan 31 merkityn alueen mikrorakennetta 1000x suurennoksella

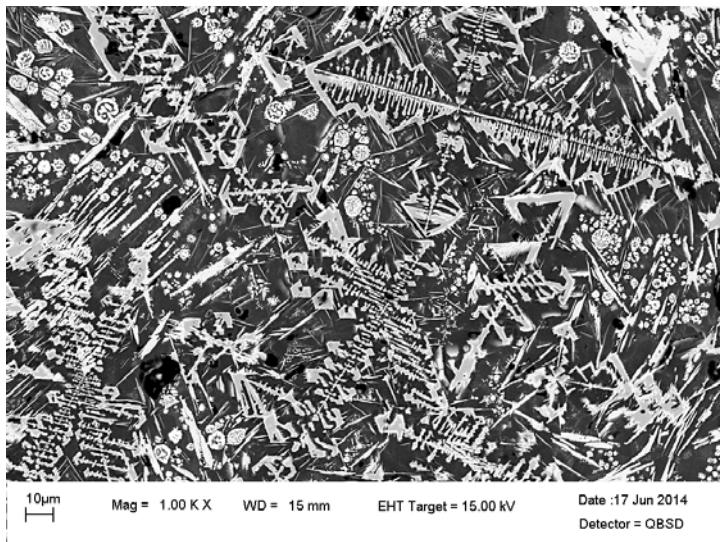
Kuvasta 48 nähdään, että näytteen 2/24h kylmällä pinnalla esiintyy kooltaan suuria dendriittimäisiä mikrorakenteita. Kiteet ovat suurimmaksi osaksi amorfisesta matriisista ulkonevia, tumman harmaita magnetiittikiteitä, joihin on kuitenkin kiinnittynyt vaa-leampia delafossiittialueita. Liitteen 7 alkuaineanalyysi antaa näille magnetiittifaaseille kuitenkin suhteellisen korkeita kuparipitoisuuksia (13,5-13,7 p-%). Kuvan 49 1000x suu-

rennoksesta ilmenee, että amorfinen matriisi koostuu itse asiassa hyvin hienorakenteisista vaaleista kuparioksidirakeista lasimatriisissa. Tämä on myös nähtävissä alkuaineanalyyseissä, jossa matriisin kuparipitoisuus vaihtelee välillä 19,4–23,2 p-%.

5.2.2 Keskikohta

Näytteen 2/24h keskivaiheista on esillä kaksi eri kohtaa (keskivaiheen kylmä ja kuuma pinta), jotka on kuvattu kolmella eri suurennoksella. Osiossa on esillä 1000x suurennoksella otetut kuvat. Loput suurennokset löytyvät liitteen 6 lisäkuvista. Kohdat on esitelty järjestyksessä liikuttaessa kylmältä pinnalta kuumalle pinnalle.

Näytteen keskivaiheen kylmän pinta on esitelty kuvassa 50.



Kuva 50: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä pinnalta, 1000x suurennos

Kuvasta 50 nähdään, että keskivaiheen kylmän pinnan alue koostuu amorfisesta matriisista (liuenneena 1,1–1,6 p-% Cu), johon on kiteytynyt tumman harmaita, dendriittimäisiä magnetiittikiteitä. Magnetiittikiteiden pinnalle on muodostunut vaalean harmaata delafossiittia. Lisäksi on havaittavissa neulasmaista delafossiittia, jonka ympärille on muodostunut rihmastomaista kuparioksidia. Rihmastomaista kuparioksidia esiintyy myös itsenäisinä muodostelmina.

Näytteen keskivaiheen kuuma pinta on esitelty kuvassa 51.



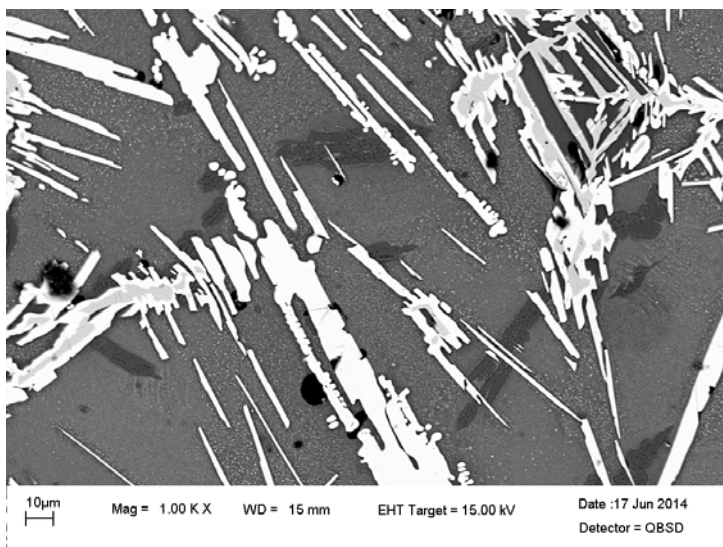
Kuva 51: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta pinnalta, 1000x suurennos

Keskivaiheen viimeinen, kuumaa pintaa lähinnä oleva alue jakaa keskivaiheen kylmän pinnan trendejä. Neulasmaisten delafossiittikiteiden pituus ja suhteellinen määrä ovat kasvaneet suhteessa näytteen keskivaiheen kylmään pintaan. Myös kuparioksidikiteiden määrä neulasmaisten delafossiittikiteiden reunoilla on kasvanut. Yksittäisiä rihmastomaisia kuparioksidialueita ei enää juurikaan näy. Amorfisen matriisin kuparipitoisuus on hieman kohonnut (n. 2 p-%). Kuparioksidialueiden kuparipitoisuus on suhteellisen korkea (n. 86,7 p-%).

5.2.3 Kuuma pinta

Näytteen 2/24h kuumalta pinnalta kuvattiin kaksi eri kohtaa (kuuman pinnan kylmä ja kuuma puoli), joista otettiin kolme eri suurennosta. Osiossa on esillä vain kuuman pinnan kylmän päädyn kuva 1000x suurennoksella. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteestä 6.

Näytteen kuuman pinnan kylmä puoli on esitelty kuvassa 52.



Kuva 52: Näytteen 2/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kylmästä päästä, 1000x suurennos

Kuvasta 52 nähdään, että kuuman pinnan kylmä puoli koostuu amorfisesta matriisista, johon on kiteytynyt suurimmaksi osaksi vaalean harmaata, neulasmaista delafossiittia. Neulasten koot vaihtelevat suuresti, mutta ovat yleisesti ottaen kooltaan suurempia kuin näytteen keskivaiheilla. Delafossiittineulasiin on kiinnittyneenä pieniä määriä rihmastomaista kuparioksidia. Pienellä suurennoksella voidaan myös havaita muutamia tumman harmaita spinellifaaseja, joiden pinnalle on muodostunut vaalean harmaata delafossiittia. Yleisesti voidaan todeta, että spinellikiteet ovat peittyneet melkein kokonaan delafossiitilla. Kaksituhatkertaisella suurennoksella voidaan myös nähdä amorfisen matriisin seassa vaaleaa, hyvin hienoa kuparioksidiraetta.

Näytteen kuuman pinnan kuumasta puolesta (liite 6) voidaan huomata vaaleiden kuparioksidikiteiden voluumin kasvu amorfisen lasifaasin joukossa sekä rihmastomaisen kuparioksidirakenteen puuttuminen neulasten pinnalta. Delafossiittineulasten välimatka toisistaan on myös kasvanut. Spinellikiteitä ei yleiskuvassa ole enää näkyvissä.

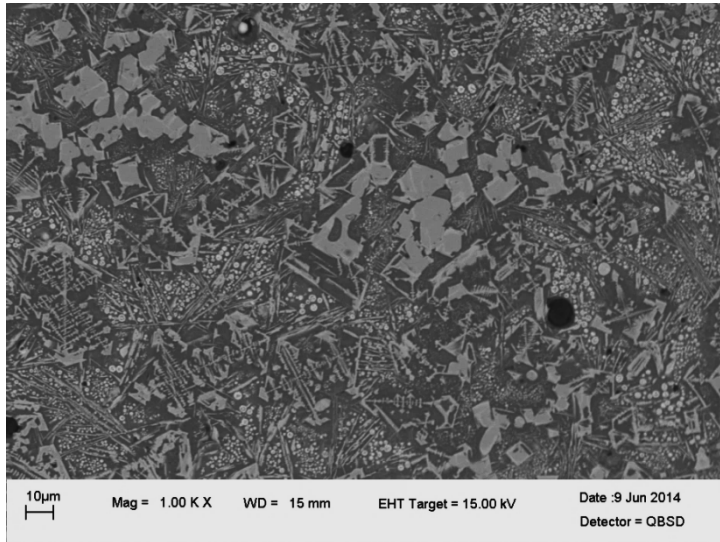
5.3 Näyte 3/24h

Näytettä 3/24h tutkittiin kuvien ja analyysien avulla kylmältä pinnalta, keskikohdalta sekä kuumalta pinnalta. Näytteen kylmän pinnan ja keskivaiheen välissä esiintyi hienoinen rajapinta, joten tämä alue otettiin omaan tarkasteluun. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liitteessä 10. Koko näytteen pintaa kuvaava pano-

raama on esitetty liitteessä 8. Näytteestä eri suurennoksilla otetut lisäkuvat löytyvät liitteestä 9.

5.3.1 Kylmä pinta

Kuva 53 esittää näytteen 3/24h kylmää reunaa, ennen hienoista rajapintaa, 1000x suurennoksella.

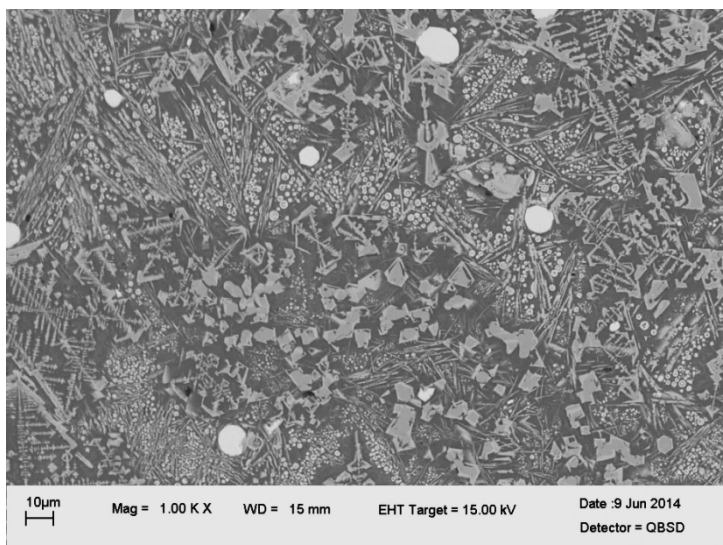


Kuva 53: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kylmältä reunalta, 1000x suurennos

Näytteen 3/24h kylmän reunan kuvasta 53 nähdään, että alueen yleiskuva koostuu useista eri mikrorakenteista ja faaseista. Suurimpia yhtenäisiä faasialueita edustavat tumman harmaat primääriset spinellikiteet, joiden reunamille on muodostunut vaalean harmaata delafossiittia. Havaittavissa on myös harmaita delafossiittineulasia sekä vaaleampia, pallon muotoisia kuparioksidikiteitä. Tumma alue on mitä todennäköisimmin amorfista lasimatriisia. Matriisin kuparipitoisuus on suhteellisen korkea (n. 3,4 p-%). Liitteen 10 alkuaineanalyysissä on näkyvissä myös aivan näytteen kylmällä reunalla sijaitseva vaalea kerros. Analyysin perusteella kerros on melkein puhdasta kuparioksidia.

5.3.2 Kylmän ja keskivaiheen rajapinta

Kuvassa 54 on kuvattu näytteen 3/24h kylmän pinnan ja keskivaiheen rajapintaa 1000x suurennoksella.

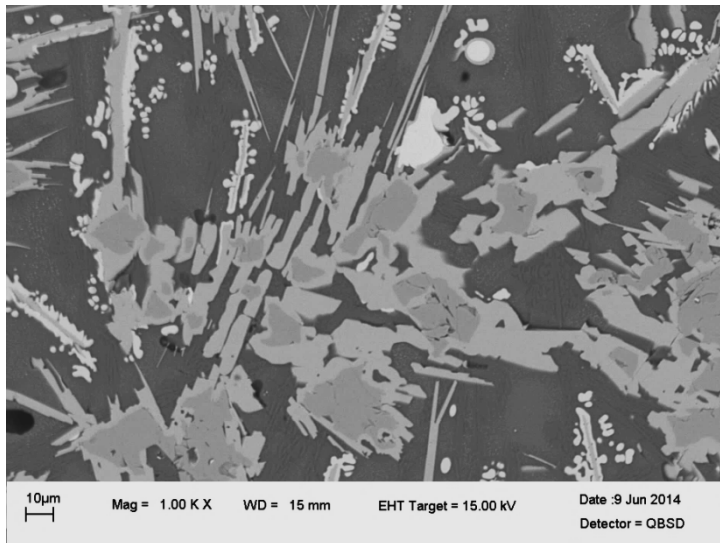


Kuva 54: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kylmän pinnan ja keskivaiheen rajapinnalta, 1000x suurennos

Kuvasta 54 voidaan todeta, että mikrorakenne rajapinnan ympäristössä on hyvin samankaltaista kuin näytteen kylmällä reunalla (kuva 53). Erona edelliseen kuvaan ovat yleiskuvaan muodostuneet valkoiset metalliset kuparikiteet (n. 98,5 p-% Cu) ja lisääntynyt määrä vaaleita, pallomaisia kuparioksidikiteitä, jotka ovat kooltaan metallisia kuparikiteitä pienempiä.

5.3.3 Keskivaihe

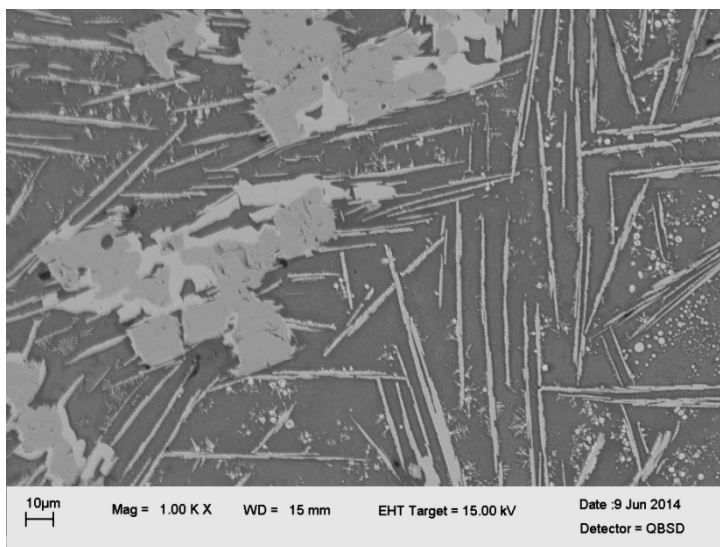
Kuvasta 55 nähdään, että näytteen keskivaiheen mikrorakenne koostuu pääosin tummasta amorfisesta matriisista, tumman harmaista magnetiittikiteistä, joiden pinnalle on muodostunut vaalean harmaata delafossiittia, sekä suurista neulasmaisista delafossiittikiteistä, joiden reunamille on muodostunut rihmastomaista, vaaleaa kuparioksidikiderakennetta. Pienellä suurennoksella tarkasteltaessa (liitteen 9 keskivaiheen kuvat) keskivaiheen ympäristöä nähdään, että alueella on myös kirkkaan vaaleita, metallisia kuparikiteitä.



Kuva 55: Näytteen 3/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 1000x suurennos

5.3.4 Kuuma pinta

Kuvassa 56 on kuvattu näytteen 3/24h kuumaa pintaa 1000x suurennoksella.



Kuva 56: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 1000x suurennos

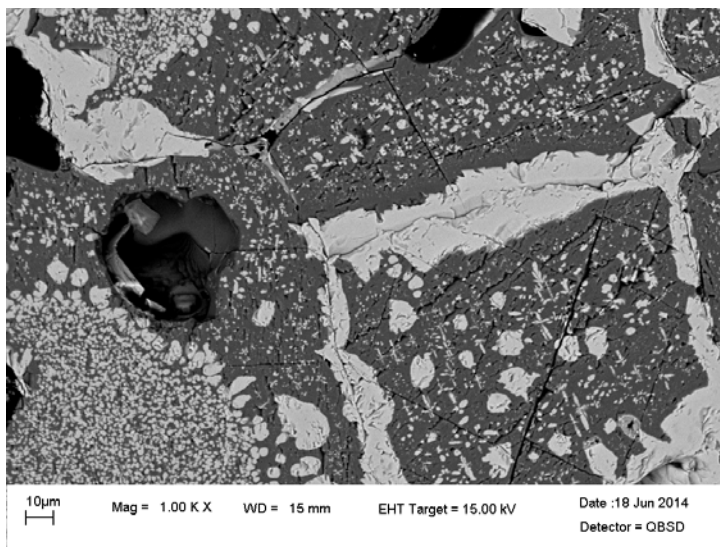
Kuvasta 56 nähdään, että kuuman pinnan kuvasarja seuraa vahvasti keskivaiheen trendiä mikrorakenteiden osalta. Neulasmaisten delafossiittikiteiden suhteelliset koot ovat kuitenkin pienempiä kuin näytteen keskivaiheilla. Lisäksi delafossiittikiteiden välimatka toisistaan on suhteellisesti suurempi. Näin ollen näytteen kuuman pinnan amorfisen matriisirakenne hallitsee alueen yleiskuvaa enemmän kuin keskivaiheilla.

5.4 Näyte 4/24h

Näytettä 4/24h tutkittiin kylmältä pinnalta kolmesta, keskivaiheilta neljästä ja kuumalta pinnalta kahdesta kohdasta erilaisilla suurennoksilla. Näytteestä otettujen alkuaineanalyyysien tulokset on esitelty liitteessä 13. Koko näytteen pintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 11. Näytteestä otetut lisäkuvat ja eri suurennokset löytyvät liitteestä 12.

5.4.1 Kylmä pinta

Kuvassa 57 on kuvattu kylmän pinnan kylmää reunaa 1000x suurennoksella.



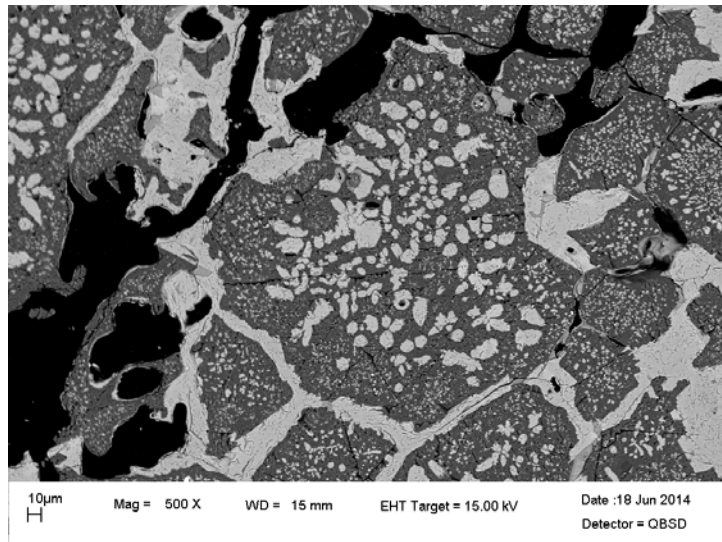
Kuva 57: Näytteen 4/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 1000x suurennos

Liitteen 12 kylmän pinnan lisäkuvista nähdään, että kylmän pinnan rakenne omaa suhteellisen paljon rakoja (mustat alueet), josta voidaan päätellä, että näytteen rakenne on huokoista kylmällä pinnalla. Rakojen välissä on nähtävissä hienoa, pienirakeista magnesiakromiittia, jossa on seostuneena hieman alumiinia (liitteen 13 kylmän pinnan alkuaineanalyyysit). Magnesiakromiittia ilmenee myös ympärille muodostuneena yhteisempänä rakenteena. Kuvasta 57 on myös nähtävissä muutamia isompia vaaleita alueita. Nämä alueet ovat alkuaineanalyyysin perusteella todennäköisesti myös magnesiakromiittia. Loput kylmän pinnan alueesta koostuu tummasta matriisista, joka on alkuaineanalyyysin mukaan mitä todennäköisimmin magnesiumoksidia. Analyysi antaa magnesiakromiitti- ja magnesiumoksidikiteille suhteellisen korkeita rautapitoisuuksia

(4,1-18,9 p-%). Nämä pitoisuudet ovat peräisin vuoraustilissä käytettävästä raaka-aineesta.

5.4.2 Keskivaihe

Kuvassa 58 on kuvattu näytteen keskivaihetta 500x suurennoksella.

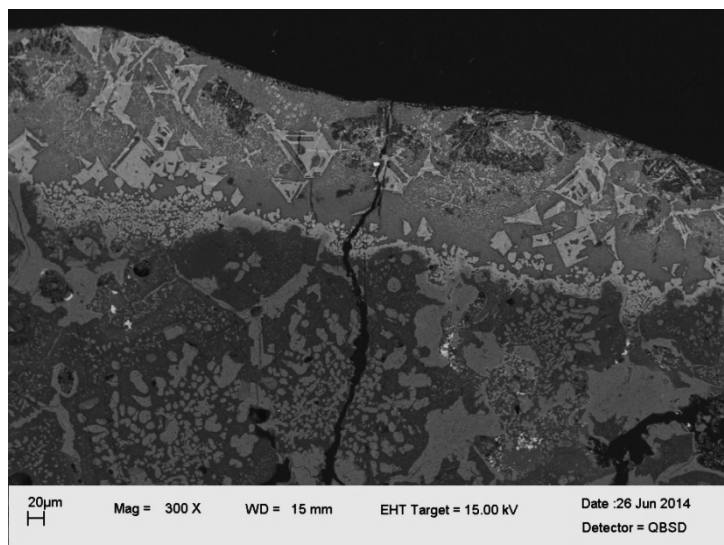


Kuva 58: Näytteen 4/24h mikrorakennetta keskivaiheelta, 1. kohta, 500x suurennos

Näytteen 4/24h keskivaiheen rakenne on hyvin samanlaista kuin sen kylmällä pinnalla. Kuvasta 58 ei ole havaittavissa silmään pistäviä muutoksia kylmemmän alueen rakenteisiin verrattuna.

5.4.3 Kuuma pinta

Näytteen 4/24h kuumaa pintaa tarkasteltiin kahdesta kohdasta. Osiossa esillä on 300x kuva 59, joka havainnollistaa hyvin kuumalla pinnalla nähtävissä olevaa rajapintaa. Muut kuuman pinnan kuvat ja suurennokset löytyvät liitteestä 12.



Kuva 59: Näytteen 4/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kuumalta reunalta, 300x suurennos

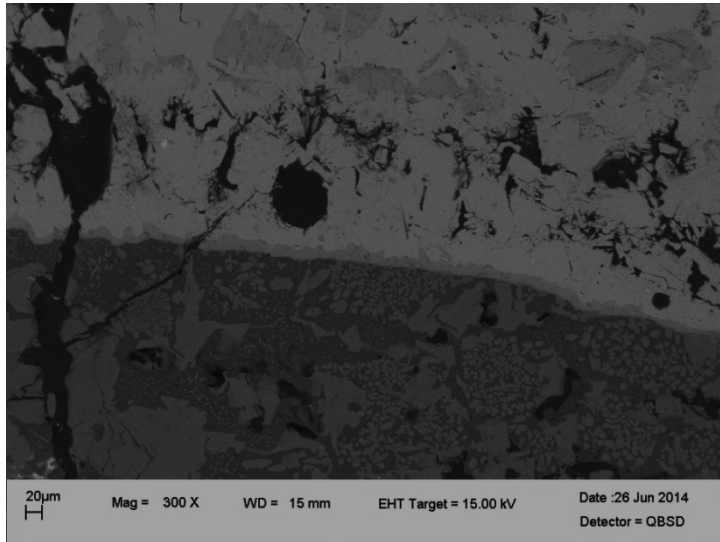
Kuuman pinnan rakenteessa nähdään vain pieniä muutoksia näytteen aiemmin tarkasteltuihin pintoihin. Kuuman pinnan kokonaiskuvassa suurien vaalean harmaiden alueiden osuus on ehkä hieman kasvanut. Kuitenkin kaikki edellä mainitut rakenteet löytyvät myös kuumalta pinnalta eikä uusia silmiin pistäviä rakenteita esiinny. Kuvasta 59 huomataan helposti näytteen kuuman pinnan ja upotuksessa näytteeseen tarttuneen kuonan rajapinta. Kuvassa näytteen kuuma pinta näkyy tummempana alueena ja kuonapinta vaaleana. Kuonapintaa ei tarkasteltu sen tarkemmin, koska kyseisen pinnan tarkastelua ei nähty tämän tutkimuksen ja freeze-liningin kannalta merkityksellisenä.

5.5 Näyte 5/24h

Näytettä 5/24h kuvattiin pienillä suurennoksilla ja analysoitiin yhteensä viidestä eri kohdasta: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesta keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osioon on otettu esille yksi kuva kustakin pinnasta. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteen 15 lisäkuvista. Näytteestä on nähtävissä selkeä rajapinta kylmän pinnan ja keskivaiheen välillä. Myös näytteen keskivaiheen ja kuuman pinnan mikrorakenteiden välillä on havaittavissa silmin nähtäviä eroja. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liitteessä 16. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 14.

5.5.1 Kylmä pinta

Näytettä 5/24h tarkasteltiin kylmän pinnan kuumasta kohtaa kuvassa 60, 300x suurennoksella.



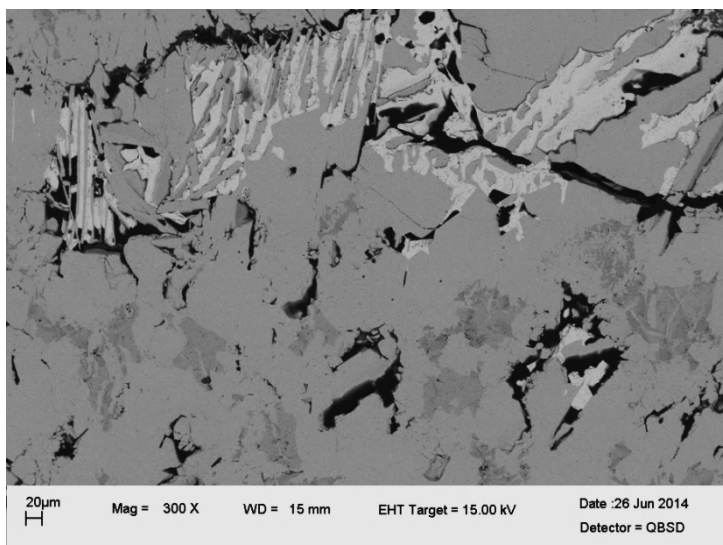
Kuva 60: Näytteen 5/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 300x suurennos. Esillä vuoraustiilen ja freeze-liningin välinen rajapinta

Näytteen kylmän pinnan rakenne on värimaailmaltaan hyvin tumma. Ero keskivaiheen kirkkauteen näkyy hyvin kuvassa 60. Rajapinnan kylmä puoli voidaan liitteen 16 alkuaineanalyysien perusteella luokitella vuoraustiileksi.

5.5.2 Keskivaihe

Näytettä 5/24h kuvattiin keskivaiheilta kahdesta eri kohtaa. Esillä näistä kohdista on 300x suurennoksella otettu kuva 61, joka havainnollistaa näytteen mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta.

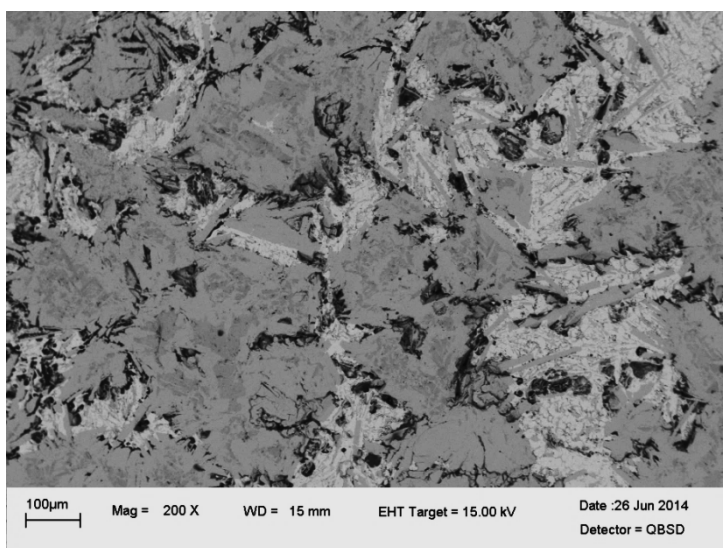
Näytteen keskivaihe koostuu suurimmaksi osaksi delafossiitista, joka näkyy kuvissa vaalean harmaan alueena. Keskivaiheen kokonaiskuvassa on myös havaittavissa vaaleita kuparioksidierkaumia. Kuparioksidi on muodostunut pinnan halkeamien ja rakojen läheisyyteen tai päälle. Kuvista voidaan havaita myös pieniä alueita tumman harmaata magnetiittia. Amorfista matriisifaasia, eli välilasia ei esiinny tämän näytteen keskivaiheella ollenkaan.



Kuva 61: Näytteen 5/24h mikrorakennetta keskivaiheen kylmemmältä puolelta, 300x suurennos

5.5.3 Kuuma pinta

Näytettä 5/24h kuvattiin ja analysoitiin kuumalta pinnalta yhdestä kohdasta. Esillä on 200x suurennoksella otettu kuva 62.



Kuva 62: Näytteen 5/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 200x suurennos

Näytteen kuumalla pinnalla esiintyy kaikki samat faasit kuin kylmällä pinnalla ja keskivaiheilla. Pinnan rakenne on kuitenkin huokoisempaa, joten halkeamia ja rakoja esiintyy kuumalla pinnalla enemmän suhteessa muihin näytteen pintoihin. Vaaleiden kuparioksidialueiden ja tumman harmaiden magnetiittialueiden pinta-ala on kokonaiskuvas-

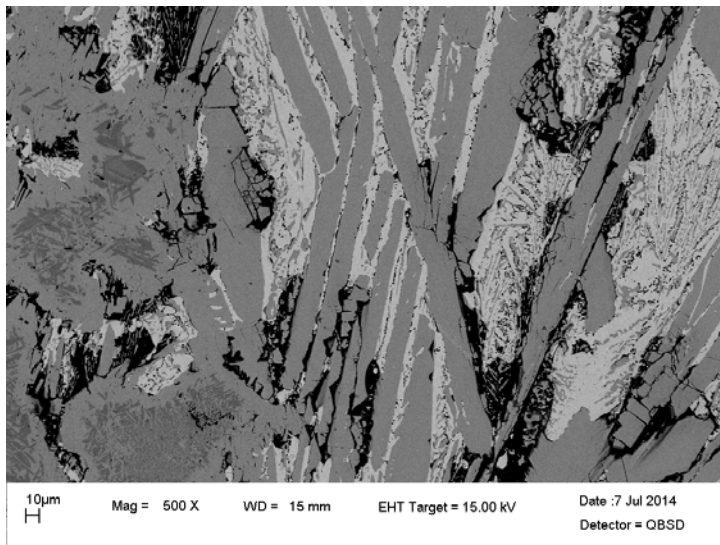
sa kasvanut suhteessa vaalean harmaisiin delafossiittialueisiin. Amorfista lasimatriisia ei esiinny tälläkään pinnan osalla.

5.6 Näyte 6/24h

Näytettä 6/24h kuvattiin 500x ja 2000x suurennoksilla sekä analysoitiin yhteensä viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesta kohtaa keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osiossa on esillä vain yksi kuva jokaiselta pinnalta. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteestä 18. Näytteestä otettujen alkuaineanalyyysien tulokset on esitelty liitteessä 19. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 17.

5.6.1 Kylmä pinta

Näytteen 6/24h kylmän pinnan kylmää puolta edustaa kuva 63. Kuumen puolen kuvat löytyvät liitteestä 18.

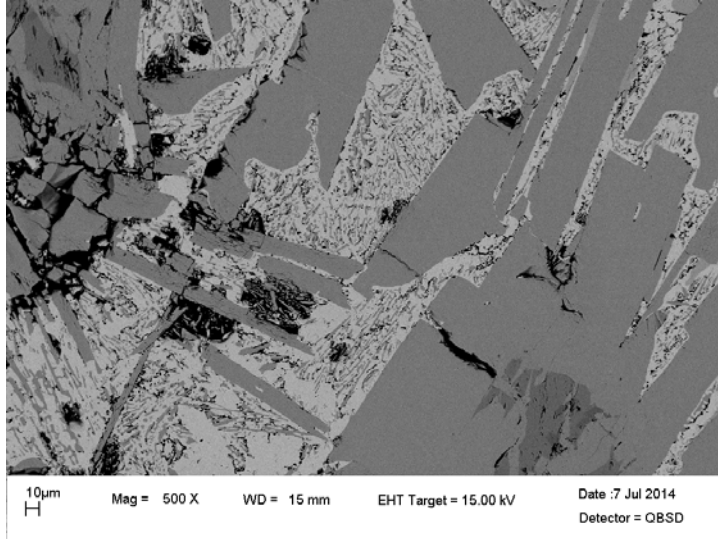


Kuva 63: Näytteen 6/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä puolelta, 500x suurennos

Näytteen 6/24h kylmän pinnan rakenne koostuu suurista, vaalean harmaista kuparioksidiliuskoista sekä tumman harmaista delafossiittiliuskoista. Kylmän pinnan kylmällä puolella on myös havaittavissa, yksittäisiä tummia magnetiittialueita. Huomattava seikka yleiskuvassa on, että tummaa, amorfista matriisifaasia ei esiinny ollenkaan.

5.6.2 Keskivaihe

Näytteen 6/24h keskivaiheen kylmän puolen kuvat ja eri suurennokset löytyvät liitteestä 18. Kuuma puoli on esitettyä 500x suurennoksella kuvassa 64.



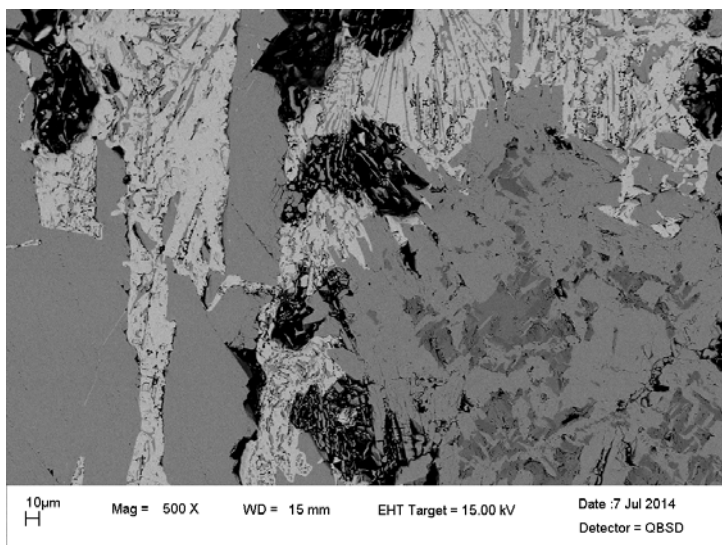
Kuva 64: Näytteen 6/24h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 500x suurennos

Näytteen keskivaiheilla kuparioksidi- ja delafossiittiliuskat eivät esiinny enää niin järjestelmällisesti vierekkäin kuin kylmällä pinnalla. Kuitenkin yleiskuvassa on havaittavissa kaikki samat faasit kuin kylmällä pinnalla. Amorfista matriisifaasia ei edelleenkään esiinny kokonaiskuvassa.

5.6.3 Kuuma pinta

Näytteen 6/24h kuumaa pintaa edustaa kuva 65. Tarkempi suurennos pinnasta löytyy liitteestä 18.

Näytteen kuuman pinnan rakenne seuraa hyvin kylmempien pintojen trendejä. Edelleen laajat kuparioksidi- ja delafossiittialueet hallitsevat kokonaiskuvaa. Alueet eivät myöskään esiinny enää liuskamaisina, kuten näytteen kylmällä pinnalla. Havaittavissa on myös tumman harmaita yksittäisiä magnetiittikeskittymiä, kuten kylmemmilläkin pinnoilla. Amorfinen matriisirakenne loistaa edelleen poissaolollaan. Kokonaiskuvassa suurin eroavaisuus näytteen muihin pintoihin ovat hieman lisääntyneet, mustana näkyvät halkeamat näytteen pinnalla.



Kuva 65: Näytteen 6/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 500x suurennos

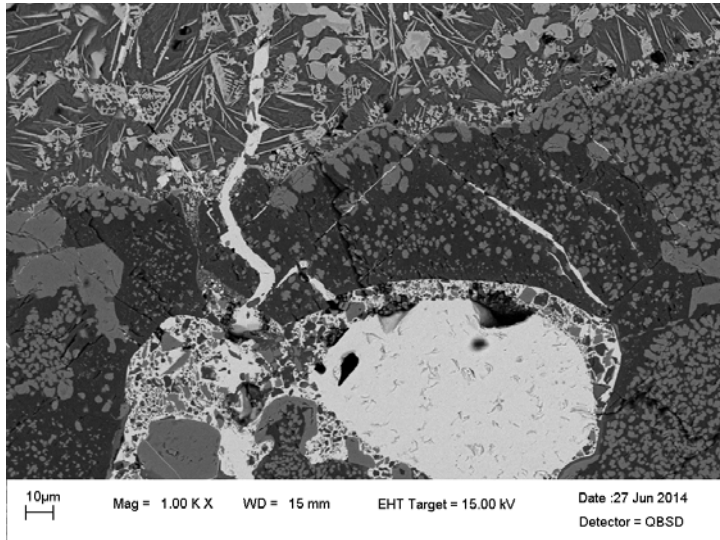
5.7 Näyte 1/192h

Kahdeksan vuorokautta hehkutettua näytettä 1/192h tutkittiin ja analysoitiin viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmältä pinnalta, kahdesta kohtaa keskivaiheilta sekä yhdestä kohdasta kuumalta pinnalta. Osiossa esillä on yksi kuva kultakin pinnalta 1000x suurennoksella. Loput kuvat, lisäkuvat sekä suurennokset löytyvät liitteestä 21. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liitteessä 22. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 20.

5.7.1 Kylmä pinta ja rajapinta

Näytteen 1/192h kylmän pinnan ja keskivaiheen välillä on nähtävissä selkeä rajapinta (liite 20). Esillä on 1000x suurennettu kuva 66 näytteen kylmän pinnan kuumalta puolelta. Kuvasta 66 voidaan erottaa selkeä rajapinta, jossa yleiskuvaltaan tummahko mikrorakenne vaihtuu vaaleasävyisempään rakenteeseen. Rajapinnan kylmän puolen alue on peräisin vuoraustiilistä. Kylmän pinnan tumma osuus koostuu vaalean harmaista kiteistä, joita esiintyy isoina yhtenäisinä alueina sekä pienien ja keskisuurien rakeiden alueina. Nämä alueet koostuvat liitteen 22 alkuaineanalyysien mukaan suurimmalta osalta magnesiumista, alumiinista, raudasta ja kromista (36-39 p-% O, 14-20 p-% Mg, 6-10 p-% Al, 23-31 p-% Cr ja 13-19 p-% Fe). Ne voidaan täten luokitella magnesiumkromiitiksi, johon on liuennut rautaa ja alumiinia oksideina. Kylmällä pinnalla esiintyy myös yksittäisiä metallisen kuparin esiintymiä, jotka ovat muodostuneet pinnan rakoihin ja epätasaisuuksiin. Loput kylmän pinnan yleiskuvasta peittää tumman harmaa

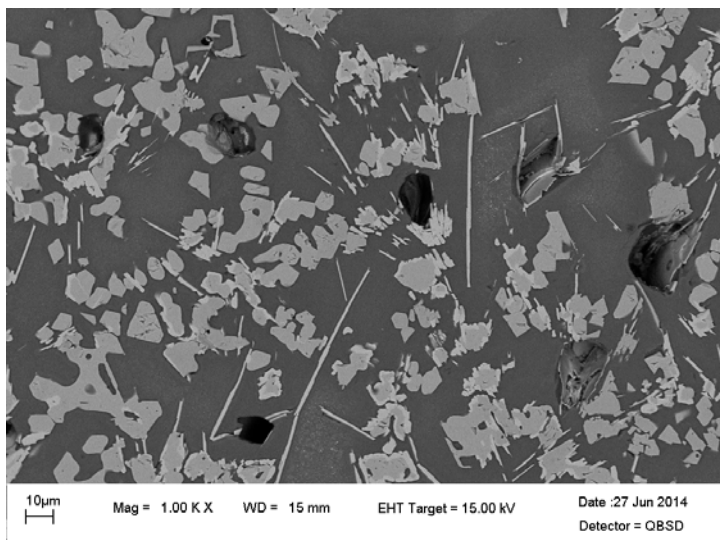
matriisimainen rakenne. Alkuaineanalyysin perusteella rakenne on mitä todennäköisimmin magnesiumoksidia (38-41 p-% O ja 59-61 p-% Mg).



Kuva 66: Näytteen 1/192h mikrorakennetta kylmän pinnan ja keskivaiheen rajapinnalta, 1000x suurennos

5.7.2 Keskivaihe

Näytteen 1/192h keskivaihetta tarkasteltiin kahdesta kohtaa 1000x suurennoksella. Keskivaiheen kylmän pinnan kuvat löytyvät liitteestä 21, kun keskivaiheen kuuman pinnan 1000x suurennos on esitetty kuvassa 67.



Kuva 67: Näytteen 1/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta pinnalta, 1000x suurennos

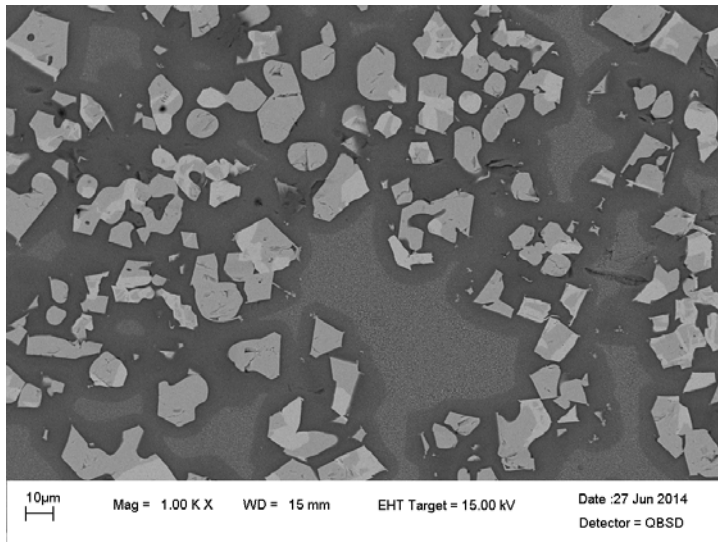
Näytteen 1/192h keskivaiheilla mikrorakenne koostuu amorfisesta lasimatriisista, joka näkyy yleiskuvassa tumman harmaana taustana ja koostuu alkuaineanalyysin mukaan suurimmaksi osaksi piidioksidista (SiO_2). Keskivaiheen kylmällä pinnalla matriisiin on myös liuennut pieni määrä kaliumia (5,2 p-%), rautaa (4,2-4,5 p-%), kalsiumia (4,3-4,5 p-%) ja alumiinia (5,8-6,0 p-%). Matriisin kuparipitoisuus keskivaiheen kylmällä puolella on noin 1,7 p-%. Keskivaiheen kuumalla pinnalla matriisin vastaavat pitoisuudet ovat: 3,6-3,8 p-% K, 7,3-7,5 p-% Fe, 6,1-6,5 p-% Ca, 5,5 p-% Al ja 2,0-2,6 p-% Cu. Keskivaiheen kylmän pinnan matriisissa on myös liuenneena pieni määrä magnesiumia (1,6-1,8 p-%). Keskivaiheella on havaittavissa myös harmaita magnetiittikiteitä (Fe_3O_4), joihin on kuitenkin liuennut jonkin verran kuparia (kylmä puoli: 9,6 p-%, kuuma puoli: 11,7-11,9 p-%). Magnetiittikiteiden pinnalle on kasvanut vaalean harmaata delafossiittia. Delafossiittia esiintyy myös neulasmaisina, vaalean harmaina kiteinä. Magnetiitin pinnalle ydintyneen sekä neulasmaisen delafossiitin alkuainepitoisuudet ovat hyvin lähellä toisiinsa. Lisäksi keskivaiheilla rakojen ja kuoppien reunamille on muodostunut valkoista, metallista kuparia (89,9-92,4 p-%). Kun liikutaan lähemmäs näytteen kuumaa pintaa, delafossiittineulasten ja magnetiittikiteiden pinnalle ydintyneen delafossiitin määrä yleiskuvassa selvästi vähenee.

5.7.3 Kuuma pinta

Näytteen 1/192h kuumaa pintaa tarkasteltiin tuhatkertaisella suurennoksella kuvassa 68.

Näytteen kuumalla pinnalla ei vaalean harmaita delafossiittineulasia esiinny yhtään. Yleiskuvaa hallitsevat tumman harmaat magnetiittikiteet, joissa esiintyy jo huomattava määrä kuparia (13,8-14,3 p-%), sekä magnetiittikiteiden pinnalle muodostunut vaalean harmaata delafossiittia, sekä tumman harmaa amorfinen faasi, jonka pinnalla on vaalean harmaata, hyvin pienirakeista vaaleaa mikrorakennetta. Tätä vaaleaa mikrorakennetta ei esiinny magnetiittikiteiden välittömässä läheisyydessä (kuva 68). Kyseiset alueet voidaan luokitella diffuusiopihoiksi (ks. kappale 5.1.4). Kuuman pinnan matriisiin oli piidioksidin (25,2-26,5 p-% Si) lisäksi liuennut magnesiumia (1,1 p-%), alumiinia (5,2-5,3 p-%), kaliumia (4,0-4,3 p-%), kalsiumia (4,0-4,6 p-%), rautaa (7,5-8,3 p-%) sekä kuparia (6,1-8,2 p-%). Vaaleiden rakeiden peittämän alueen alkuaineanalyysin tulos oli seuraa-

va: 1,0 p-% Mg, 4,3 p-% Al, 20,8-20,9 p-% Si, 3,2-3,4 p-% K, 3,5-3,7 p-% Ca, 8,5-9,4 p-% Fe ja 20,1-22,7 p-% Cu. Vaalea raemainen rakenne vaikuttaisi siis olevan delafossiittia, mutta EDS-analyysin otokseen on sisältynyt myös lasimatriisia.



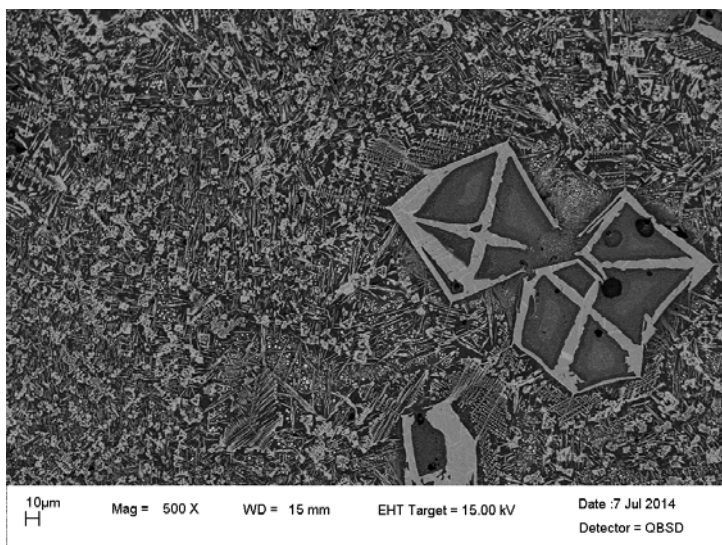
Kuva 68: Näytteen 1/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 1000x suurennos

5.8 Näyte 2/192h

Näytettä 2/192h kuvattiin 500x-, 1500x- ja 2000x-kertaisilla suurennoksilla ja analysoitiin yhteensä viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesta keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osiossa on esillä jokaiselta pinnalta yksi 500x suurennos. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteen 24 lisäkuvista. Näytteestä otettujen alkuaineanalyyysien tulokset on esitelty liitteessä 25. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 23.

5.8.1 Kylmä pinta

Näytteen 2/192h kylmän pinnan kylmää puolta edustavat kuvat löytyvät liitteestä 24. Kylmän pinnan kuumen puolen 500x suurennos on esitelty kuvassa 69. Tarkempi 2000x suurennos kyseisestä kuvasta löytyy liitteestä 24.



Kuva 69: Näytteen 2/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 500x suurennos

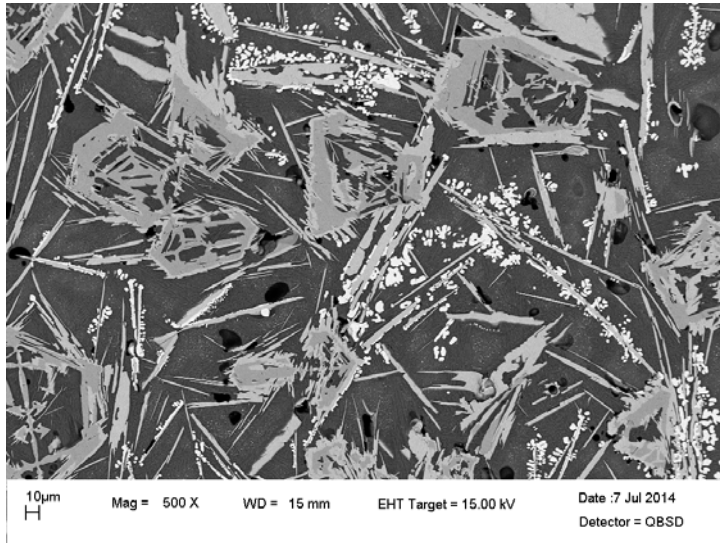
Näytteen 2/192h kylmän pinnan kylmällä puolella esiintyy tumman harmaita magnetiittikiteitä, joiden pinnalle on kasvanut vaalean harmaata delafossiittia. Lisäksi on nähtävissä pienempiä kiteitä, joissa magnetiittia ei enää esiinny ollenkaan, vaan rakenne on yksinomaan delafossiittia. Taustalla, tumman harmaan amorfisen matriisifaasin seassa näkyy pientä, vaaleaa, raemaista kuparioksidia. Kun siirrytään kylmällä pinnalla lähemmäs kuumaa pintaa, voidaan huomata, että yleiskuvaan on ilmestynyt selvästi havaittavia suurempirakeisia, vaaleita kuparioksidipalloja sekä neulasmaisia delafossiittikiteitä. Lisäksi siellä täällä on havaittavissa suuria, dendriittimäisiä magnetiittikiteitä, joiden pinnoille on kiteytynyt vaaleaa delafossiittia, kuten kuvassa 69.

5.8.2 Keskivaihe

Näytteen 2/192h keskivaiheen kylmää puolta edustavat kuvat löytyvät liitteestä 24. Keskivaiheen kuumaa puolta edustava 500x suurennos on esitelty kuvassa 70. Tarkempi 2000x suurennos löytyy myös liitteestä 24.

Näytteen keskivaiheilla amorfisen matriisin päälle kiteytyneet rakenteet ovat harvempia kuin kylmällä pinnalla. Dendriittimäiset magnetiittikiteet, joiden pinnalle on muodostunut vaaleaa delafossiittia, ovat lisääntyneet yleiskuvassa. Lisäksi valkoista kuparioksidia esiintyy nyt vain delafossiittineulasten välittömässä läheisyydessä. Toisaalta ku-

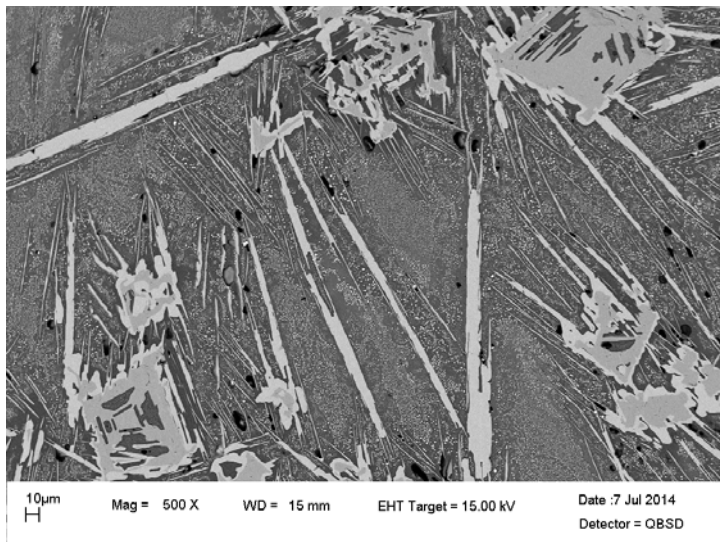
parioksidikiteiden koot ovat yleisesti kasvaneet. Myös neulasmaisten delafossiittirakenteiden koot ovat kasvaneet havaittavasti.



Kuva 70: Näytteen 2/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 500x suurennos

5.8.3 Kuuma pinta

Näytteen 2/192h kuumaa pintaa edustaa kuva 71. Tarkempi, 2000x suurennos löytyy liitteestä 24.



Kuva 71: Näytteen 2/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 500x suurennos

Näytteen kuumalla pinnalla on nähtävissä suuria harmaita magnetiittikiteitä, jotka ovat osittain vaalean delafossiitin peitossa. Neulasmaista delafossiittia esiintyy hyvin ohuina

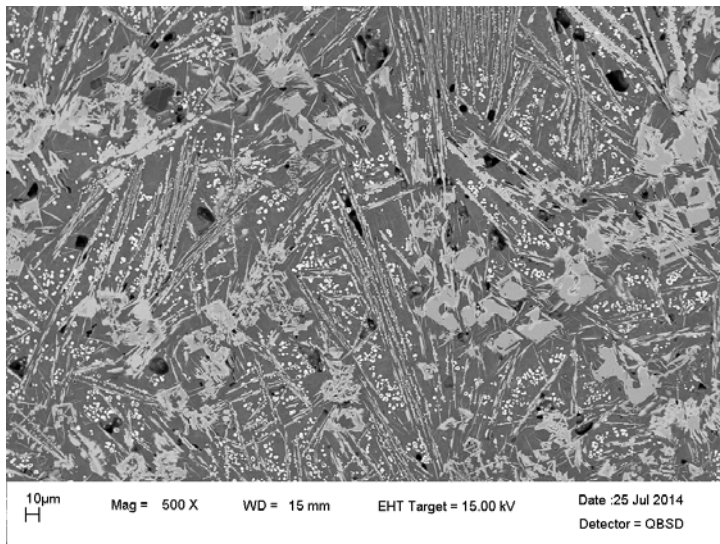
sekä suhteellisen paksuina kiteinä. Amorfisen matriisin joukossa on havaittavissa myös paljon pienirakeista, vaaleaa kuparioksidia. Kuumalla pinnalla nämä kuparioksidirakeet eivät kuitenkaan esiinny vain delafossiittineulasten läheisyydessä, vaan kauttaaltaan amorfisen matriisin seassa.

5.9 Näyte 3/192h

Näytettä 3/192h kuvattiin 500x- ja 2000x-kertaisilla suurennoksilla sekä analysoitiin yhteensä viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesta kohtaa keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osiossa on esillä jokaiselta pinnalta yksi 500x suurennos. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteen 27 lisäkuvista. Näytteestä otettujen alkuaineanalyyysien tulokset on esitelty liitteessä 28. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 26.

5.9.1 Kylmä pinta

Osiossa on esillä kuva 72 näytteen 3/192h kylmän pinnan kylmältä reunalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat kylmältä pinnalta löytyvät liitteen 27 lisäkuvista.



Kuva 72: Näytteen 3/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 500x suurennos

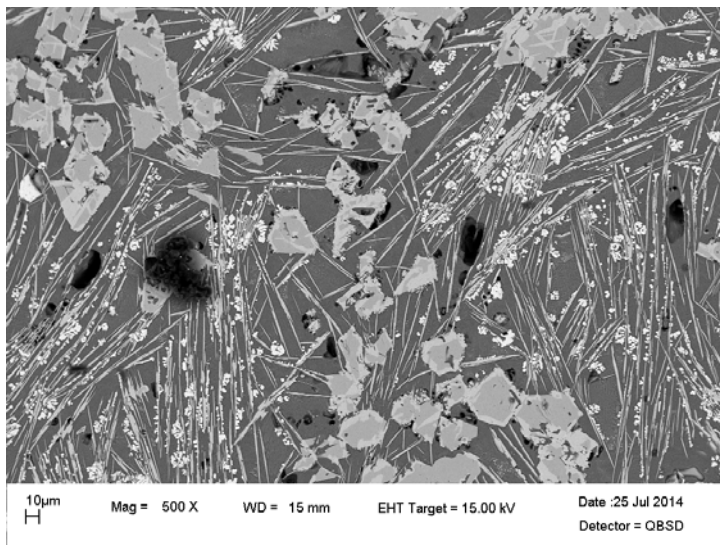
Kuvasta 72 nähdään, että näytteen kylmän pinnan kylmältä reunalta löytyy yleisesti neljää erilaista mikrorakennetta. Pääosan yleiskuvasta peittää amorfinen lasimatriisi. Matriisin pinnalla esiintyy suurehkoja magnetiittikiteitä, jotka näkyvät tumman harmai-

na. Magnetiittikiteiden reunoille ja päälle on kasvanut vaalean harmaata delafossiittia. Delafossiittia esiintyy myös neulasmaisina kiteinä. Kuvasta on myös havaittavissa valkoisia kuparioksidirakeita, jotka esiintyvät joko omina ryppäinään tai delafossiittineulasten välittömästä läheisyydestä.

Siirryttäessä kylmällä pinnalla kuumempaa pintaa kohti (liite 27 lisäkuvat) delafossiittineulasten määrä hieman pienenee. Vaalean harmaat delafossiittialueet tummien magnetiittikiteiden pinnalla ja reunoilla ovat nyt myös entistä helpommin havaittavissa. Kuparioksidikiteitä ei tavata enää omina ryppäinään, vaan kaikki kiteet ovat delafossiittineulasten välittömässä läheisyydessä.

5.9.2 Keskivaihe

Osiassa on esillä kuva 73 näytteen 3/192h keskivaiheen kylmältä pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat näytteen keskivaiheilta löytyvät liitteen 27 lisäkuvista.



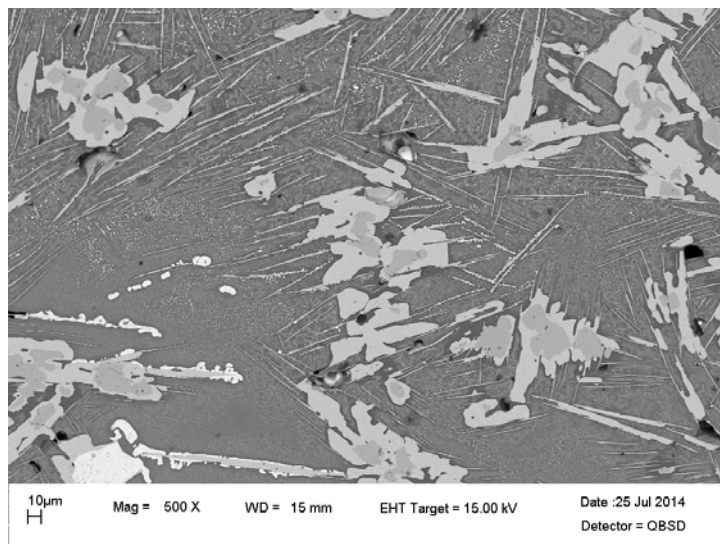
Kuva 73: Näytteen 3/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 500x suurennos

Kuvasta 73 nähdään, että näytteen keskivaiheen kylmän pinnan mikrorakenne on hyvin samanlaista näytteen kylmän reunan kanssa. Kaikki kylmällä reunalla esiintyneet mikrorakenteet löytyvät myös tältä tasolta. Keskivaiheen kuumalle pinnalle siirryttäessä voidaan kuitenkin huomata, että delafossiittineulasten määrä yleiskuvassa vähentyy.

Myös kuparioksidikiteiden määrä on näytteen keskivaiheen kuumalla pinnalla hieman kasvanut.

5.9.3 Kuuma pinta

Osiossa on esillä kuva 74 näytteen 3/192h kuumalta pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat näytteen kuumalta pinnalta löytyvät liitteen 27 lisäkuvista.



Kuva 74: Näytteen 3/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 500x suurennos

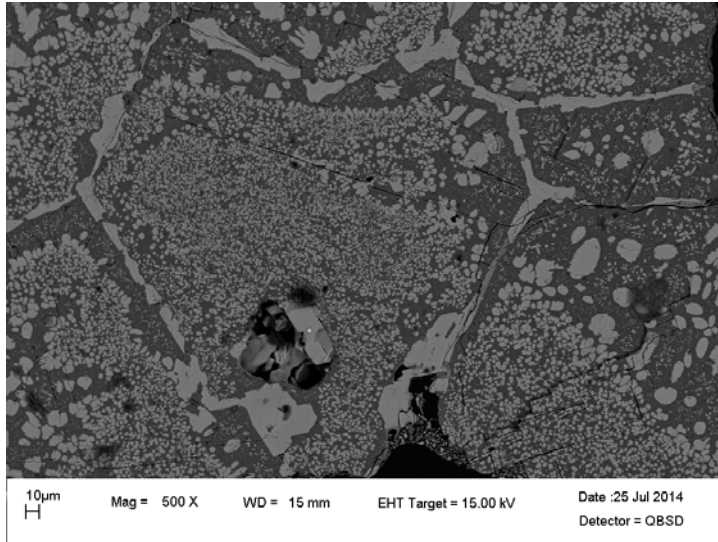
Näytteen kuuman pinnan faasirakenne seuraa kylmempien pintojen trendejä. Kuitenkin kuvasta 74 on nähtävissä, että delafossiittineulasten koko on pienentynyt entisestään ja samalla neulasiin kiinnittyneiden kuparioksidikiteiden koko on myös pienentynyt. Lisäksi kuvista voidaan huomata, että magnetiittikiteiden päälle ja ympärille muodostuneen delafossiitin osuus on kasvanut suhteessa magnetiittiin.

5.10 Näyte 4/192h

Näytettä 4/192h kuvattiin 500x- ja 2000x-kertaisilla suurennoksilla sekä analysoitiin yhteensä viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesta kohtaa keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osiossa on esillä jokaiselta pinnalta yksi 500x suurennos. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteen 30 lisäkuvista. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liitteessä 31. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 29.

5.10.1 Kylmä pinta

Osiossa on esillä kuva 75 näytteen 4/192h kylmän pinnan kylmältä reunalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat kylmältä pinnalta löytyvät liitteen 30 lisäkuvista.



Kuva 75: Näytteen 4/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 500x suurennos

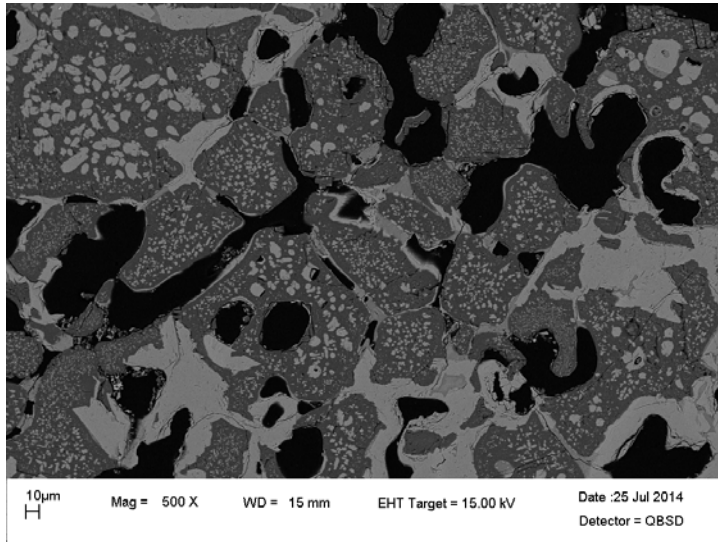
Näytteen 4/192h kylmän reunan mikrorakenne voidaan todeta kuvasta 75 tyypilliseksi, aiemmissa näytteissäkin esiintyväksi vuoraustiilen rakenteeksi. Liitteen 31 alkuaineanalyyysien perusteella pinnan vaalean harmaat alueet voidaan luokitella magnesiakromiitiksi ja tummat harmaa matriisi magnesiumoksidiksi. Magnesiakromiittia esiintyy pienirakeisina, laajoina alueina sekä muutamina liuskamaisina rakenteina. Siirryttäessä kylmän reunan kuumemmalle pinnalle liuskamaiset magnesiakromiittialueet lisääntyvät yleiskuvassa samalla kun pienirakeisten alueiden koot pienenevät (liite 30).

5.10.2 Keskivaihe

Osiossa on esillä kuva 76 näytteen 4/192h keskivaiheen kylmältä pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohtia näytteen keskivaiheilta löytyvät liitteen 27 lisäkuvista.

Keskivaiheen kylmän pinnan rakenne seuraa näytteen kylmän pinnan mikrorakennetrendejä. Keskivaiheen pinnalla esiintyvät edelleen pienirakeiset sekä suuret liuskamaiset magnesiakromiittifaasit ja tumman harmaa magnesiumoksidimatriisi. Poikkeuksena

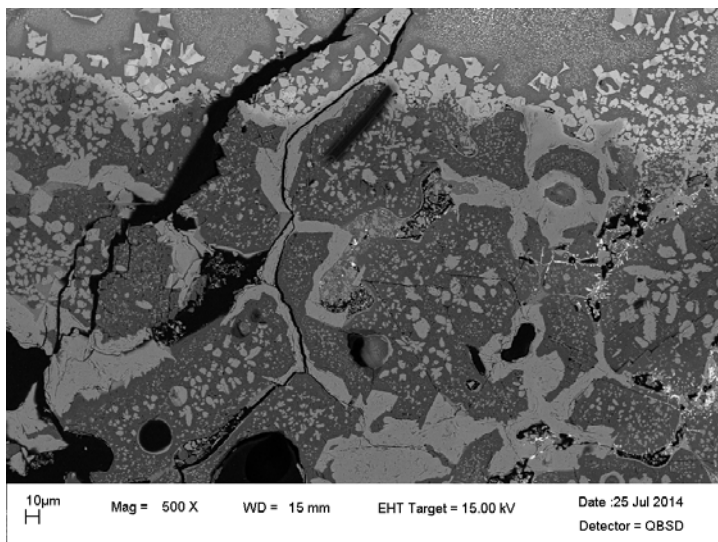
näytteen kylmään pintaan verrattuna alueella esiintyy merkittävästi enemmän mustana kuvissa näkyviä huokosia. Keskivaiheen kuumalla pinnalla esiintyy myös muutamia poikkeavan suuria, liuskamaisia magnesiakromiittifaaseja (liite 30).



Kuva 76: Näytteen 4/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä pinnalta, 500x suurennos

5.10.3 Kuuma pinta

Osiossa on esillä kuva 77 näytteen 4/192h kuumalta pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat näytteen kuumalta pinnalta löytyvät liitteen 30 lisäkuvista.



Kuva 77: Näytteen 4/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 500x suurennos

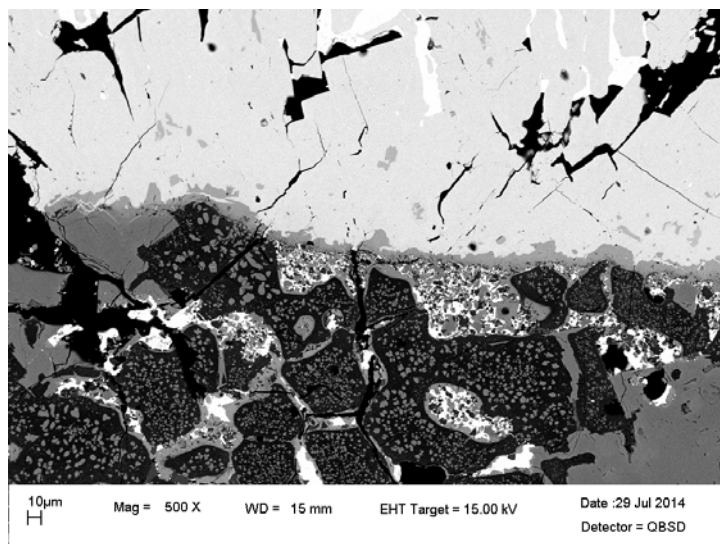
Kuuma pinta ei poikkea mikrorakenteeltaan huomattavasti näytteen keskivaiheesta. Kuumalla pinnalla on nähtävissä rajapinta näytteeseen tarttuneen, jähmettyneen kuonan kanssa (kuva 77). Tutut magnesiumoksidi- ja magnesiakromiittirakenteet löytyvät myös kuumalta pinnalta. Kuvasta 77 voidaan kuitenkin havaita, että rajapinnan ylittäviin mustiin railoihin on tunkeutunut vaalean kirkasta faasia. Nämä faasit ovat mitä todennäköisimmin kuparioksidia.

5.11 Näyte 5/192h

Näytettä 5/192h kuvattiin 500x- ja 2000x-kertaisilla suurennoksilla sekä analysoitiin yhteensä viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesti keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osiossa on esillä jokaiselta pinnalta yksi 500x suurennos. Loput kuvat ja suurennokset löytyvät liitteen 33 lisäkuvista. Näytteestä otettujen alkuaineanalyysien tulokset on esitelty liitteessä 31. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 32.

5.11.1 Kylmä pinta

Osiossa on esillä kuva 78 näytteen 5/192h kylmän pinnan kuumalta puolelta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohtia kylmältä pinnalta löytyvät liitteen 33 lisäkuvista.

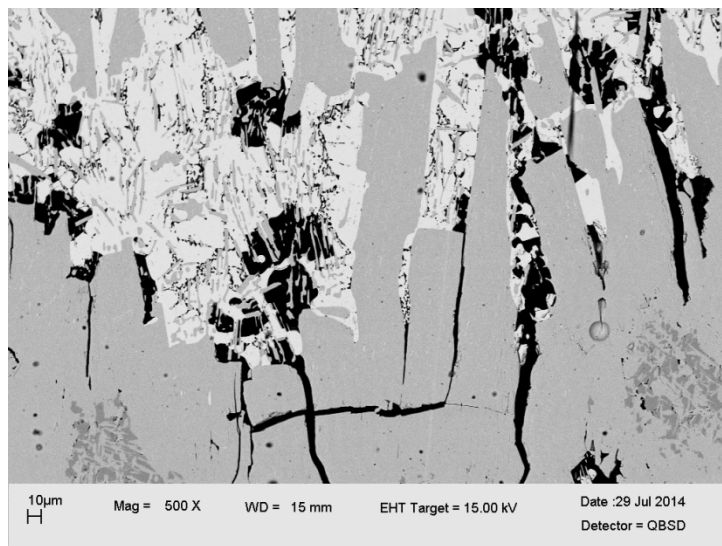


Kuva 78: Näytteen 5/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 500x suurennos

Näytteen 5/192h kylmän reunan mikrorakenne voidaan todeta tyypilliseksi, aiempien näytteiden kaltaiseksi vuoraustiilen faasirakenteeksi. Vallitseva faasi tällä alueella on tumma magnesiumoksidimatriisi. Alueella esiintyy myös vaalean harmaata magnesia-kromiittia pienirakeisina ja isoina liuskamaisina faaseina. Poikkeuksena muiden näytteiden vuoraustiilirakenteisiin, näytteen 5/192h kylmällä pinnalla esiintyy kirkkaan vaaleita faaseja. Liitteen 34 alkuaineanalyyysistä ilmenee, että nämä kirkkaat faasit ovat kuparioksidia. Liikuttaessa kylmän pinnan kuumalle puolelle nähdään kuvasta 78 näytteen kylmän pinnan ja keskivaiheen välinen rajapinta. Rajapinnan kylmällä puolella kirkkaita kuparioksidifaaseja esiintyy enenevässä määrin.

5.11.2 Keskivaihe

Rakenteesta on esillä kuva 79 näytteen 5/192h keskivaiheen kuumalta pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat näytteen keskivaiheilta löytyvät liitteen 33 lisäkuvista.



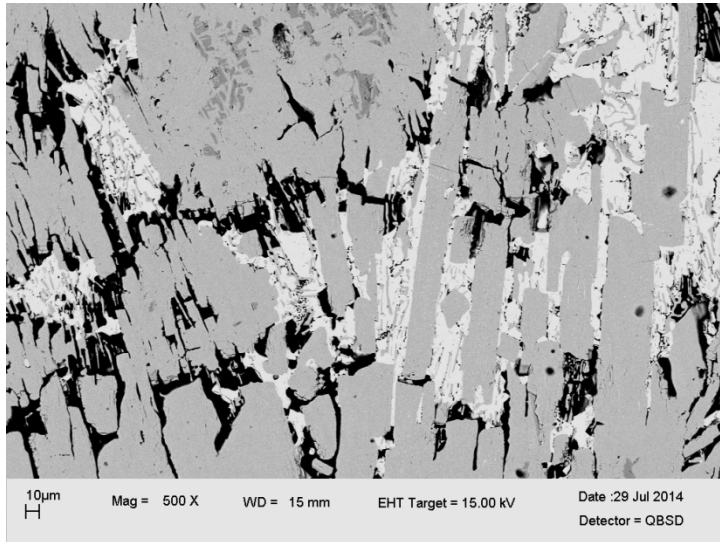
Kuva 79: Näytteen 5/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 500x suurennos

Näytteen keskivaihe koostuu suurimmaksi osaksi delafossiitista, joka näkyy kuvissa vaalean harmaan alueena. Keskivaiheen kokonaiskuvassa on myös havaittavissa vaaleita kuparioksidiesiintymiä. Kuparioksidi on muodostunut pinnan halkeamien ja rakojen läheisyyteen tai päälle. Kyseinen ilmiö on hyvin esillä kuvassa 79. Kuvista voidaan ha-

vaita myös pieniä alueita tumman harmaata magnetiittia. Amorfista matriisifaasia ei esiinny tämän näytteen keskivaiheella ollenkaan.

5.11.3 Kuuma pinta

Osiossa on esillä kuva 80 näytteen 5/192h kuumalta pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja suurennokset näytteen kuumalta pinnalta löytyvät liitteen 33 lisäkuvista.



Kuva 80: Näytteen 5/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 500x suurennos

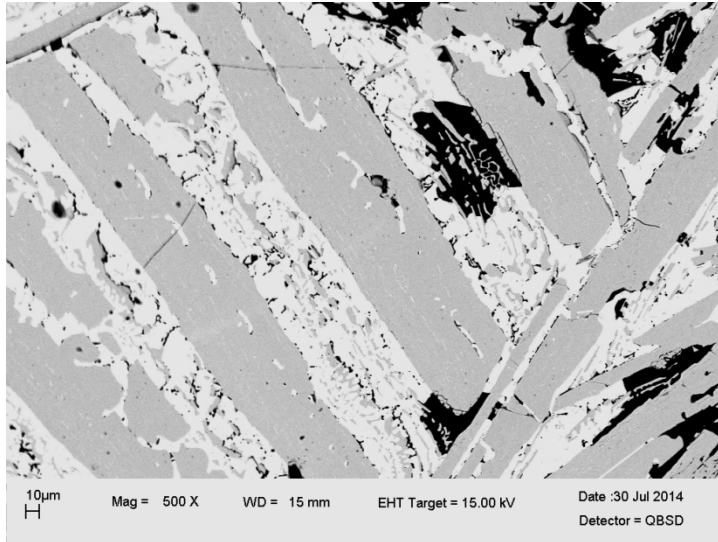
Näytteen kuumalla pinnalla esiintyvät kaikki samat faasit kuin keskivaiheilla. Amorfista lasimatriisia ei esiinny tälläkään pinnan osalla. Kuumalla pinnalla ei siis ole havaittavissa silmiin nähtäviä mikrorakennemuutoksia aiempiin pintoihin nähden, lukuun ottamatta kylmän reunan vuoraustiilirakennetta.

5.12 Näyte 6/192h

Näytettä 6/192h kuvattiin 500x- ja 2000x-kertaisilla suurennoksilla sekä analysoitiin yhteensä viidestä eri kohtaa: kahdesta kohtaa kylmää pintaa, kahdesta kohtaa keskivaiheilta sekä kerran kuumalta pinnalta. Osiossa on esillä jokaiselta tasolta yksi 500x suurennos. Loput kuvat ja yksityiskohdat löytyvät liitteen 36 lisäkuvista. Näytteestä otettujen alkuaineanalyyysien tulokset on esitelty liitteessä 37. Koko näytteen poikkipintaa kuvaava panoraama on esitetty liitteessä 35.

5.12.1 Kylmä pinta

Rakenteesta on esillä kuva 81 näytteen 6/192h kylmän pinnan kuumalta puolelta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja osasuurennokset kylmältä pinnalta löytyvät liitteen 36 lisäkuvista.



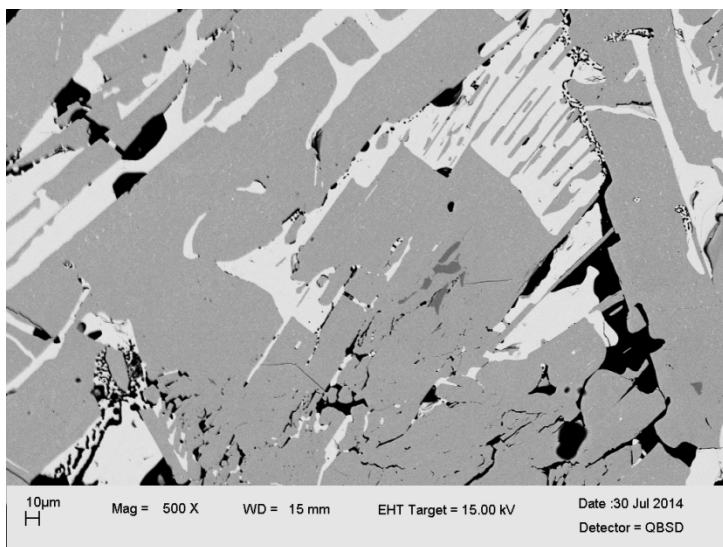
Kuva 81: Näytteen 6/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 500x suurennos. Kuvassa on nähtävissä hyvin tumman harmaiden delafossiitti- ja vaaleiden kuparioksidiliuskojen vuorottelevuus

Näytteen kylmä pinta koostuu kolmesta eri faasista. Vallitsevat faasit ovat vaaleat kuparioksidi- ja harmaat delafossiittiliuskat. Kyseiset liuskat esiintyvät vuorotellen ja tämä vuorotteleva rakenne selkiintyy liikuttaessa kylmältä reunalta kuumaa pintaa kohden. Tämä on nähtävissä hyvin liitteen 35 panoraamakuvasta. Lisäksi delafossiitin pinnalla on siellä täällä havaittavissa pieniä alueita tumman harmaata magnetiittia.

5.12.2 Keskivaihe

Osiossa on esillä kuva 82 näytteen 6/192h keskivaiheen kuumalta pinnalta 500x suurennoksella. Muut kuvat ja yksityiskohdat näytteen keskivaiheilta löytyvät liitteen 36 lisäkuvista.

Näytteen 6/192h keskivaiheen mikrorakenne on kauttaaltaan samanlaista kuin kylmän reunan kuuma pinta eikä merkittäviä muutoksia faaseissa ja niiden koossa ole havaittavissa.

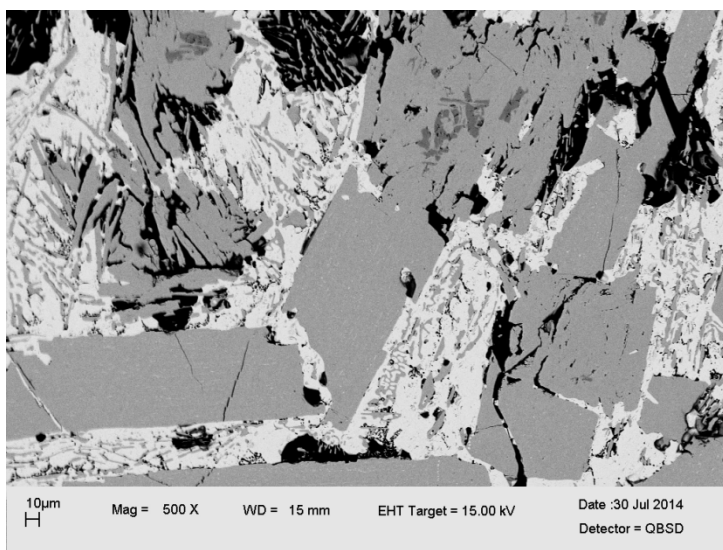


Kuva 82: Näytteen 6/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 500x suurennos

5.12.3 Kuuma pinta

Rakenteesta on esillä kuva 83 näytteen 6/192h kuumalta pinnalta 500x suurennoksella.

Muut kuvat ja suurennokset näytteen kuumalta pinnalta löytyvät liitteen 36 lisäkuvista.



Kuva 83: Näytteen 6/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 500x suurennos

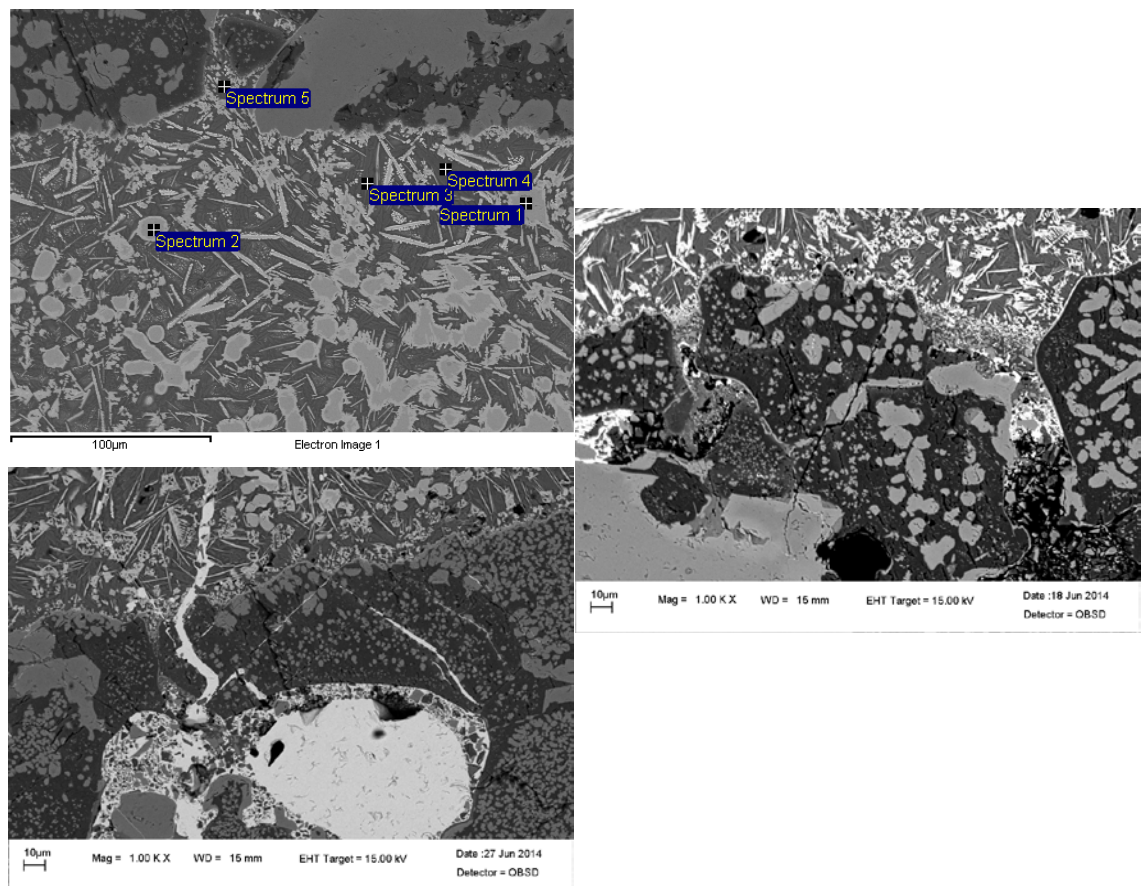
Näytteen kuuma pinta seuraa myös aiempien pintojen mikrorakennetrenejä. Kuvasta 83 voidaan kuitenkin havaita pinnan halkeamien määrän hienoinen kasvu. On myös merkillä pantavaa, että kuuman pinnan kuumaan reunaan ei ole tarttunut upotuksessa sulaa kuonaa.

6 Tulosten tarkastelu

Tässä osiossa vertaillaan vuorokauden, kahdeksan vuorokauden sekä hehkuttamatonta näytettä. Tarkoituksena on etsiä ja tunnistaa hehkutuksen vaikutuksia näytteiden mikrorakenteissa.

6.1 Näyte 1

Näytteen 1 kuonakoostumus oli $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ tyyppinen ja kuparipitoisuus 21,5 %. Freeze lining oli muodostunut tiiliholkin päälle. Molempien hehkutusnäytteiden kylmät pinnat näkyivät SEM- kuvauksissa hyvin tummina. Kylmien pintojen rakenne oli myös suhteellisen haurasta ja sisälsi täten paljon halkeamia ja huokosia. Tästä ja liitteiden 4 ja 22 alkuaineanalyyseistä voidaan varmuudella sanoa, että kylmän pinnan kylmä reuna on vuoraustiiltä. Kuvassa 84 on esitettyinä kaikki hehkutukset näytteen 1 kylmältä pinnalta.



Kuva 84: Näytteen 1 kolme eri hehkutusta kylmältä pinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte, 1000x suurennoksilla. Oh hehkutetun näytteen kuva on käännetty 180 astetta verrattuna muihin kuviin.

Kuvan 84 perusteella voidaan todeta, että kaikissa näytteissä freeze-liningin kylmään reunaan on kiinnittynyt osa vuoraustiiltä (kuvassa tummempi alue). Freeze liningin kylmän reunan mikrorakenteesta voidaan nähdä, että delafossiitilla päällystyneet magnetiittikiteet pienenevät hehkutuksen vaikutuksesta. Varovaisesti voidaan myös arvioida, että magnetiitin päälle kasvanut delafossiittikerros vie yhä enemmän alaa magnetiittikiteen päältä hehkutuksen vaikutuksesta. Tätä seikkaa on vaikea havaita tarkasti, johtuen kuvissa käytetyistä eri kirkkauksista ja kontrasteista.

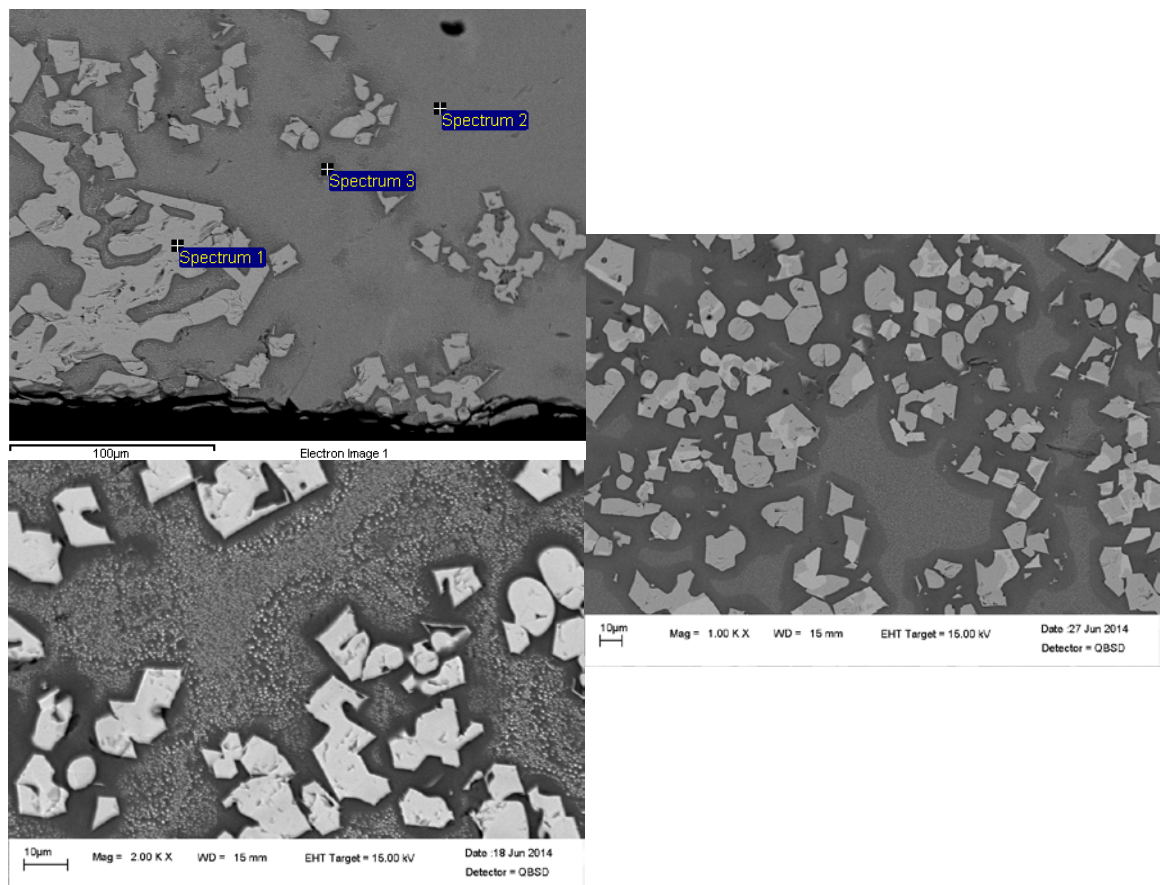
Kuvassa 85 on esillä näytteen 1 eri hehkutusaikojen keskivaiheen mikrorakennetta.



Kuva 85: Näytteen 1 kolme eri hehkutusta keskivaiheelta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton ja kahdeksan vuorokautta hehkutetun näytteiden kuvat ovat 1000x suurennoksella ja yhden vuorokauden hehkutetun näytteen kuva 2000x

Näytteen 1 keskivaiheen rakenne delafossiitin osalta ei juuri eroa toisistaan eri hehkutusaajoilla. Magnetiittikiteet näyttäisivät kasvaneen jonkin verran hehkutetuissa näyt-

teissä. Yhden ja kahdeksan vuorokauden magnetiittikiteiden pinta-alojen eroa on kuitenkin mahdotonta erottaa silmällä. Poikkeuksena kuvissa ovat hehkuttamattomassa näytteessä esiintyvät valkoiset, metalliset kuparikiteet. Etenkin kun verrataan liitteen 2 ja 20 panoraamakuvia Kallialan liitteestä 16 löytyvään 9.10. panoraamaan (Kalliala 2014), voidaan havaita, että metallista kuparia esiintyy varsin isoina esiintyminä, keskivaiheelta kuumalle pinnalle, hehkuttamattomassa näytteessä. Vuorokauden hehkutuksessa näytteessä yksittäisten metallisten kuparikiteiden lukumäärä ja koko pienenevät (liite 2), mutta suurten huokosten ympärille on kasvanut kerros metallista kuparia. Kahdeksan vuorokautta hehkutetun näytteen panoraamasta (liite 20) nähdään, että yksittäisten metallisten kuparikiteiden määrä ja koko ovat edelleen pienentyneet sekä huokosta ympäröivien kuparikerrosten pinta-ala on myös kasvanut.



Kuva 86: Näytteen 1 kolme eri hehkutusta kuumalta pinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton ja kahdeksan vuorokautta hehkutetun näytteiden kuvat ovat 1000x suurennoksella ja yhden vuorokauden hehkutetun näytteen kuva 2000x

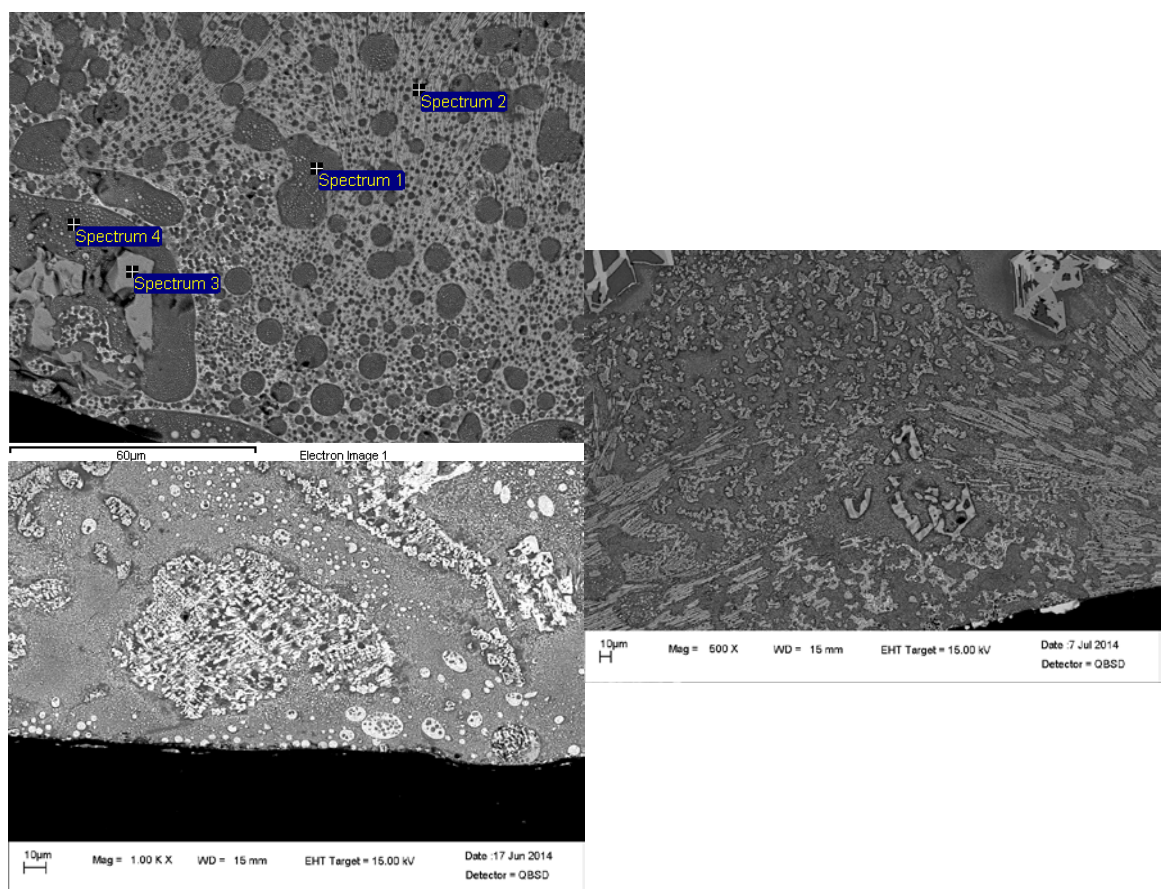
Näytteen 1 kuuman pinnan eri hehkutusaikojen mikrorakenteet on esitelty kuvassa 86. Kaikissa näytteissä esiintyvät samat faasit: magnetiittikiteet sekä amorfinen lasimatriisi, jonka seassa on läsnä pientä, raemaista delafossiittia. Hehkuttamattomassa näytteessä magnetiittifaasit näyttäisivät olevan vielä ajoittain kiinni toisissaan, kun molemmissa hehkutetuissa näytteissä faasit ovat selvästi erillään. Magnetiittikiteiden ympärillä on kuvassa 86 nähtävissä delafossiittirakeetonta aluetta. Nämä diffuusiopihoiksi (ks. kapale 5.1.4) kutsutut alueet näyttäisivät kasvavan myös pinta-alaltaan hehkutetuissa näytteissä.

6.2 Näyte 2

Näytteen 2 kuonan koostumus oli $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ ja kuparipitoisuus 26,0 %. Freeze lining oli muodostunut suoraan metallin pinnalle. Näytteen kylmällä reunalla ei havaittu tum-

maa vuoraustiilirakennetta yhdessä näytteen hehkutetussa tai hehkuttamattomassa palassa. Voidaan todeta freeze-liningin alkavan heti näytteiden kylmältä reunalta. Yhden vuorokauden hehkutetussa näytteessä esiintyi kylmällä pinnalla huomattavan poikkeavia mikrorakenteita (liite 5). Kyseiset rakenteet eivät kuitenkaan toistuneet muissa näytteissä. Tästä voidaan päätellä, että poikkeavat rakenteet eivät ole syntyneet hehkutuksen johdosta ja täten niitä ei tarkastella niin yksityiskohtaisesti tässä osiossa.

Kuvassa 87 on esillä näytteen 2 kylmän reunan rakennetta eri hehkutusajoilla.

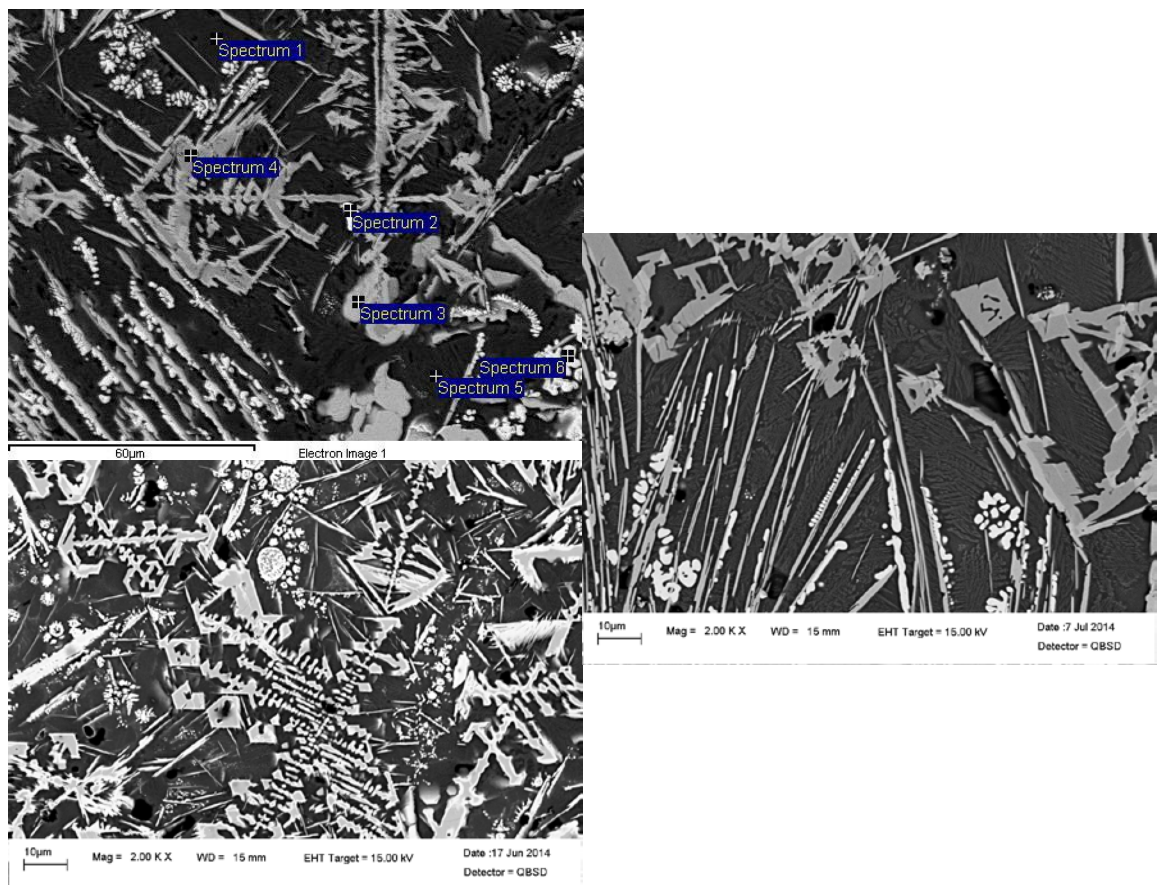


Kuva 87: Näytteen 2 kolme eri hehkutusta kylmältä reunalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton ja yhden vuorokauden ajan hehkutetun näytteiden kuvat ovat 1000x suurennoksella ja kahdeksan vuorokauden hehkutetun näytteen kuva 500x

Näytteen 2 kylmän reunan mikrorakenteet eri hehkutusajoilla eroavat toisistaan. Hehkuttamattomassa näytteessä kylmän reunan amorfista lasimatriisia peittää huokoinen

delafossiittikerros. Yhden vuorokauden hehkutetussa näytteessä delafossiittikerros on pienentynyt pinta-alaltaan huomattavasti ja yleiskuvassa esiintyy ovaalin muotoisia delafossiittifaaseja. Tarkemmassa kuvassa (liite 6) voidaan erottaa näiden rakenteiden sisällä kirkasta kuparioksidiraetta. Kahdeksan vuorokautta hehkutetussa näytteessä ovaalin muotoisia rakenteita ei juuri näy, vaikka delafossiittia löytyy muuten rakenteen yleiskuvasta.

Kuvassa 88 on esillä näytteen keskivaiheen mikrorakennetta eri hehkutusajoilla.

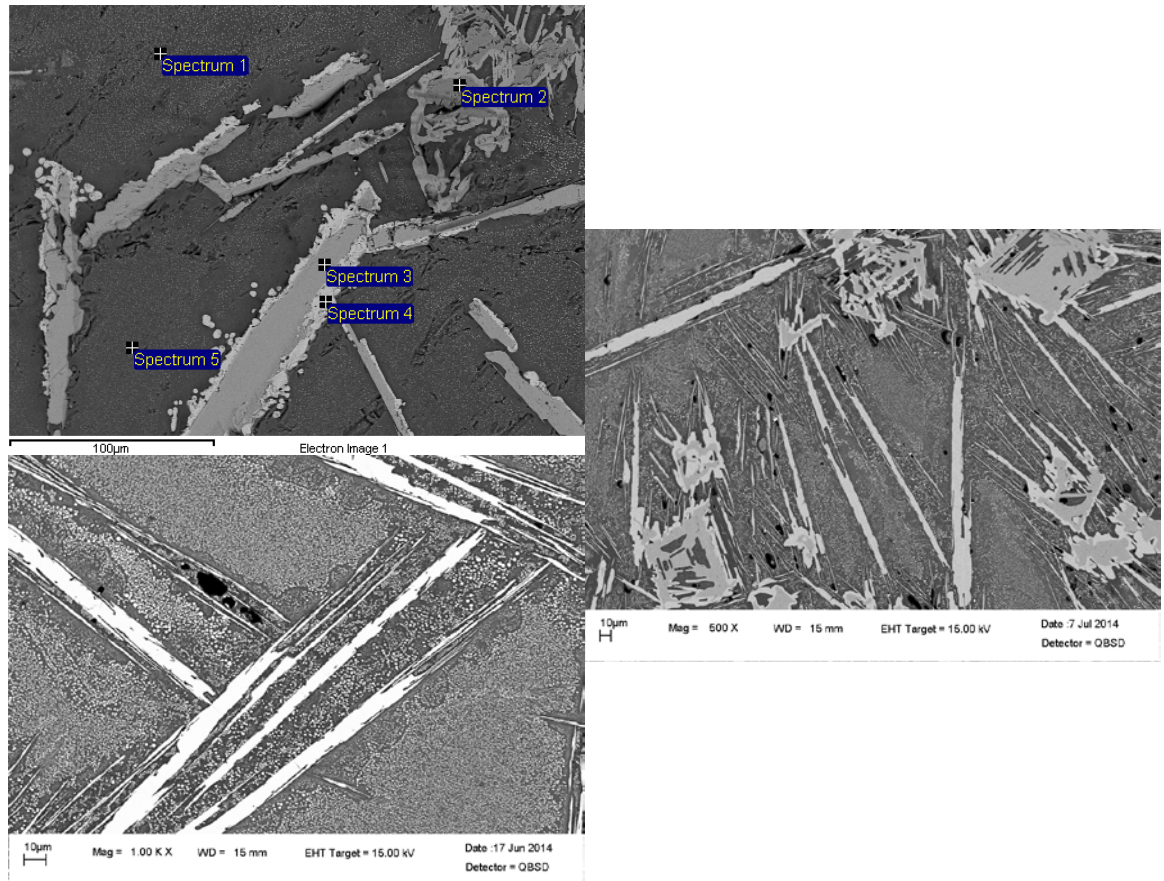


Kuva 88: Näytteen 2 kolme eri hehkutusta keskivaiheelta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Kaikki kuvan näytteet on esitetty 2000x suurennoksella.

Näytteen 2 keskivaiheen mikrorakenne, riippumatta hehkutusajasta, vaikuttaa yhtenäiseltä kaikissa kolmessa kappaleessa. Myös panoraamakuvista (liite 5, 23 ja Kallialan liite 16) ilmenee, että rakenne on keskivaiheella pitkälti samanlaista. Ainoa hehkutukses-

ta mahdollisesti lähtöisin oleva ilmiö saattaisi olla kuparioksidifaasin pinta-alan (tilavuusosuuden) kasvu yleiskuvassa.

Kuvassa 89 on esillä näytteen kuuman pinnan mikrorakennetta eri hehkutusajoilla.



Kuva 89: Näytteen 2 kolme eri hehkutusta kuumalta pinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton ja yhden vuorokauden hehkutettu näyte ovat esitettynä 1000x suurennoksella. Kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte on esitetty 500x suurennoksena.

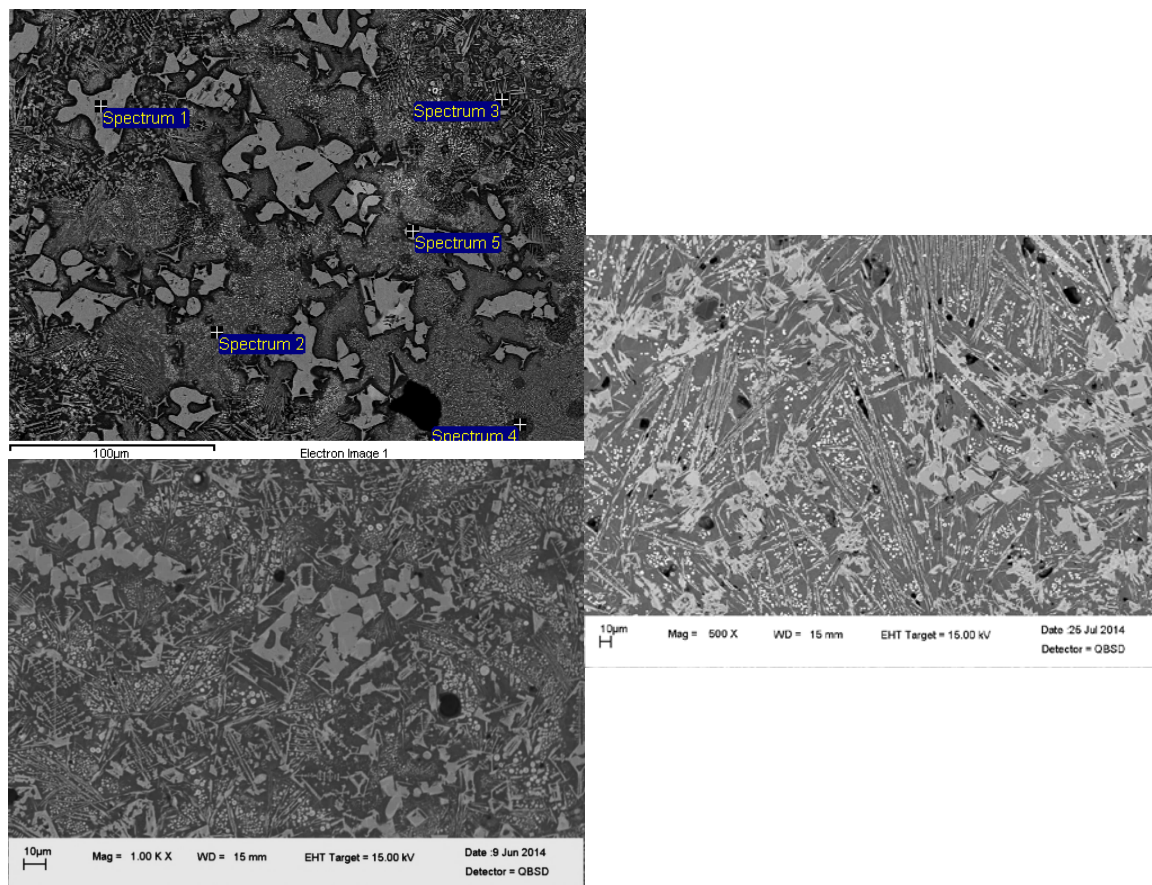
Näytteen kuumalla pinnalla hehkuttamattoman kappaleen mikrorakenne poikkeaa hie-
man hehkutetuista kappaleista. Hehkuttamattomalla kuumalla pinnalla neulas-
et ovat keskimäärin suurempia, koostuvat suurimmaksi osaksi magnetiitista ja neulasiin kiin-
nittyneenä on delafossiittia. Hehkutetuissa näytteissä neulas-
et ovat joko täysin tai suu-
rimmaksi osaksi delafossiittia. Lisäksi hehkutetuissa näytteissä on amorfisen lasimatrii-
sin seassa runsaasti kuparioksidiraetta. Ei voida kuitenkaan varmuudella sanoa, ovatko
rakeet ilmestyneet hehkutuksen ansiosta, koska hehkuttamattoman kappaleen kuu-

man pinnan kuvan kontrastista ja kirkkaudesta johtuen mahdollisia rakeita ei voi erottaa.

6.3 Näyte 3

Näytteen 3 kuonan koostumus oli $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ tyyppiä ja kuparipitoisuus 25,1 %. Tässä freeze lining oli myös syntynyt suoraan metallin pinnalle. Hehkutettujen näytteiden aivan kylmällä reunalla esiintyi kuparioksidikerros, jota ei hehkuttamattomassa näyttekappaleessa esiinny ollenkaan (liite 8 ja 26 sekä Kallialan liite 16). On siis mahdollista, että kyseinen kerros on syntynyt hehkutuksen johdosta. Yhdessäkään näytteen 3 kappaleessa ei tavattu vuoraustiille ominaista mikrorakennetta, joten voidaan todeta freeze liningin alkavan heti näytteen kylmältä reunalta.

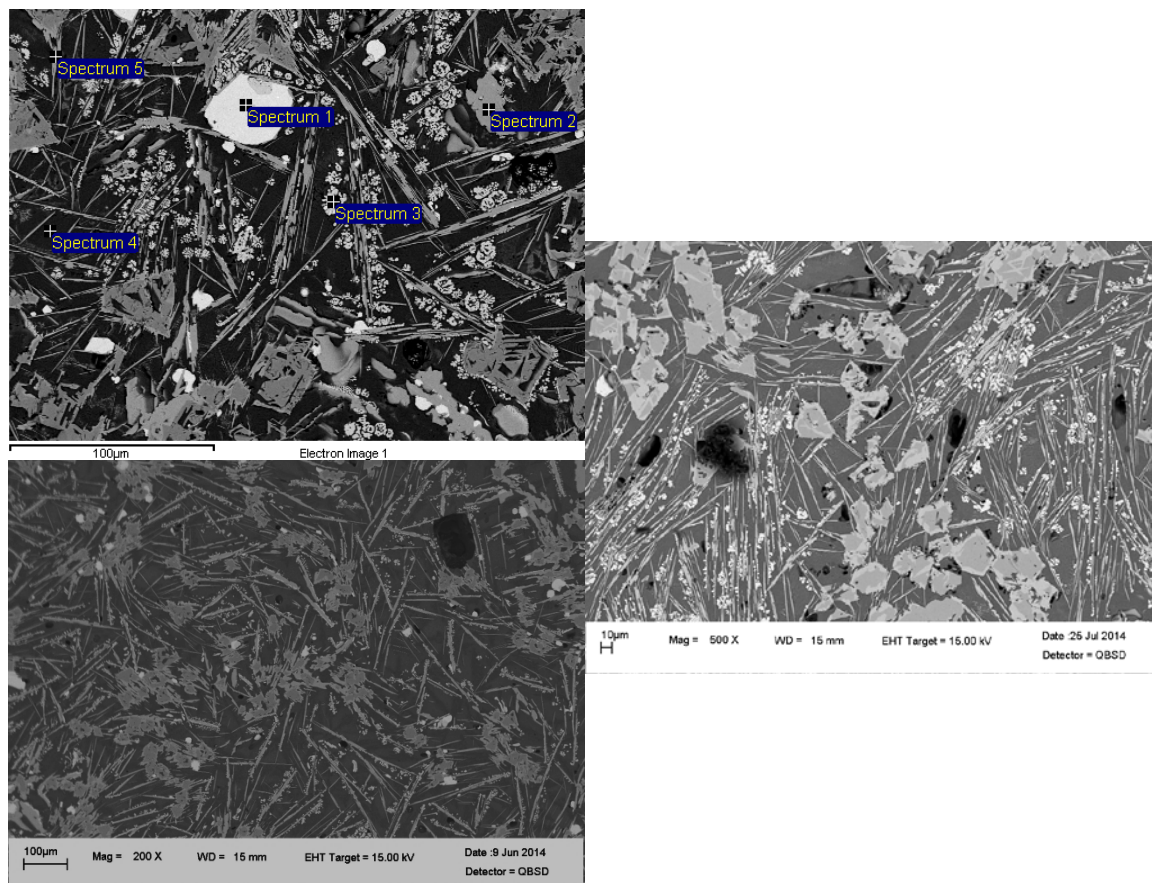
Näytteen 3 kylmän reunan rakennetta eri hehkutusajoilla on esitetty kuvassa 90.



Kuva 90: Näytteen 3 kolme eri hehkutusta kylmältä reunalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton ja yhden vuorokauden hehkutettu näyte ovat esitettynä 1000x suurennoksella. Kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte on esitetty 500x suurennoksena.

Näytekappaleiden kylmän pinnan mikrorakenne on hyvin yhtenäistä eikä suuria poikkeavuuksia ole havaittavissa. Kahdeksan vuorokautta hehkutetussa näytteessä delafossiittineulaset näyttäisivät olevan hieman selvemmin erotettavissa kuin muissa kappaleissa. Lisäksi hehkuttamattomassa näytteessä kuparioksidirakeiden määrä vaikuttaa pienemmältä kuin muissa näytteissä. Tämä voi hyvin johtua myös kuvan kontrasti- ja kirkkaussäädöistä.

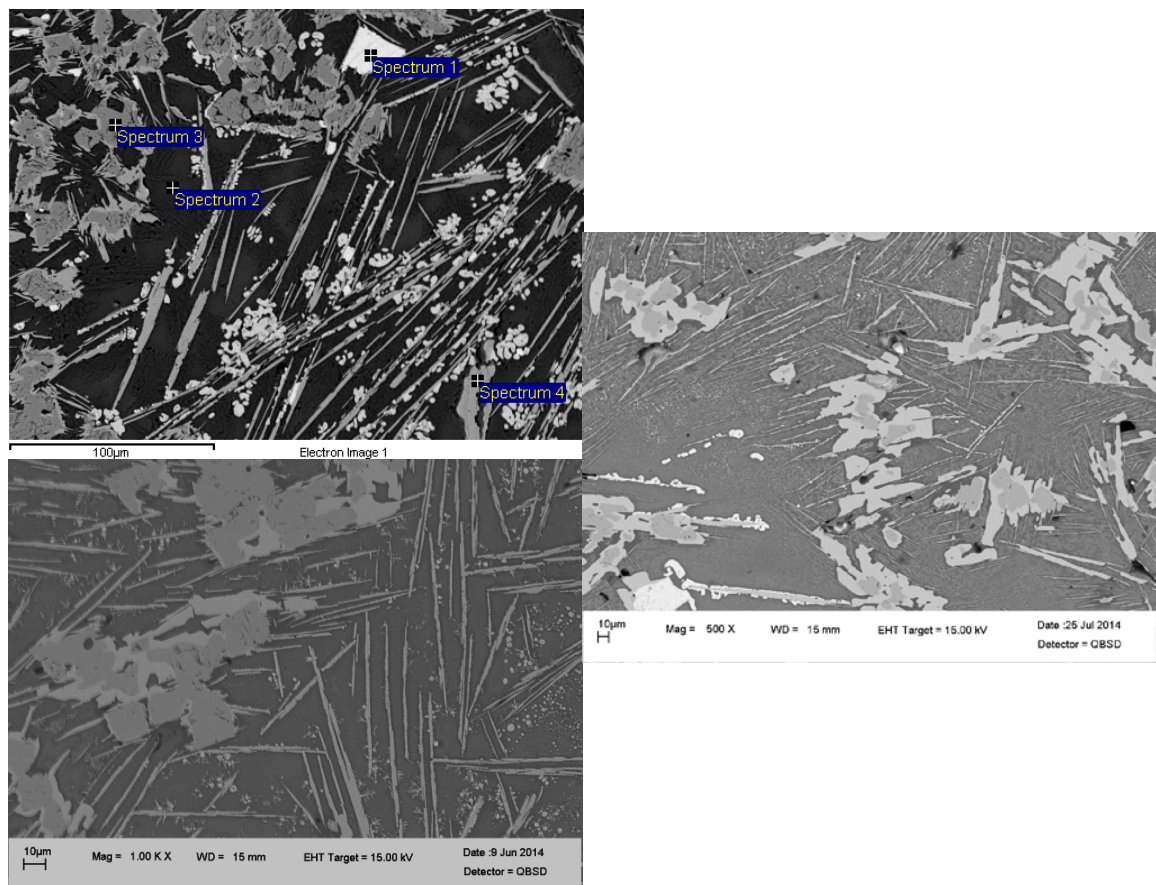
Näytteen 3 kylmän reunan rakennetta eri hehkutusajoilla on esitetty kuvassa 91.



Kuva 91: Näytteen 3 kolme eri hehkutusta keskivaiheelta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyä 1000x, yhden vuorokauden hehkutettu näyte 200x ja kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte 500x suurennoksena.

Näytteen keskivaiheella mikrorakenne kaikilla koekappaleilla on yhtenäinen, eikä havaittavissa ole mahdollisia, hehkutuksesta johtuvia mikrorakenne- tai faasimuutoksia. On kuitenkin tuotava esille huomio, jossa yhden vuorokauden hehkutetun näytteen kylmän pinnan ja keskivaiheen välillä on havaittavissa hienoinen rajapinta. Rajapinnan kylmällä puolen ei esiinny kirkkaina kuvassa 91 näkyvää metallista kuparia (ilmiötä on tarkasteltu paremmin kappaleessa 5.3.2.).

Näytteen 3 kuuman pinnan rakennetta eri hehkutusajoilla on esitetty kuvassa 92.



Kuva 92: Näytteen 3 kolme eri hehkutusta kuumalta pinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014 liite 17), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte, oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton ja yhden vuorokauden hehkutettu näyte ovat esitettynä 1000x suurennoksella. Kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte on esitetty 500x suurennoksena.

Kuuman pinnan osalta näytteen 3 eri hehkutusajoilla tutkitut näytteet (kuva 92) eivät poikkea toisistaan. Kaikista kappaleista löytyvät samat faasit. Mikrorakenteellisesti faasialueet ovat myös hyvin samankaltaisia. Silmin nähtäviä eroja näytekappaleissa ei ole havaittavissa.

6.4 Näyte 4

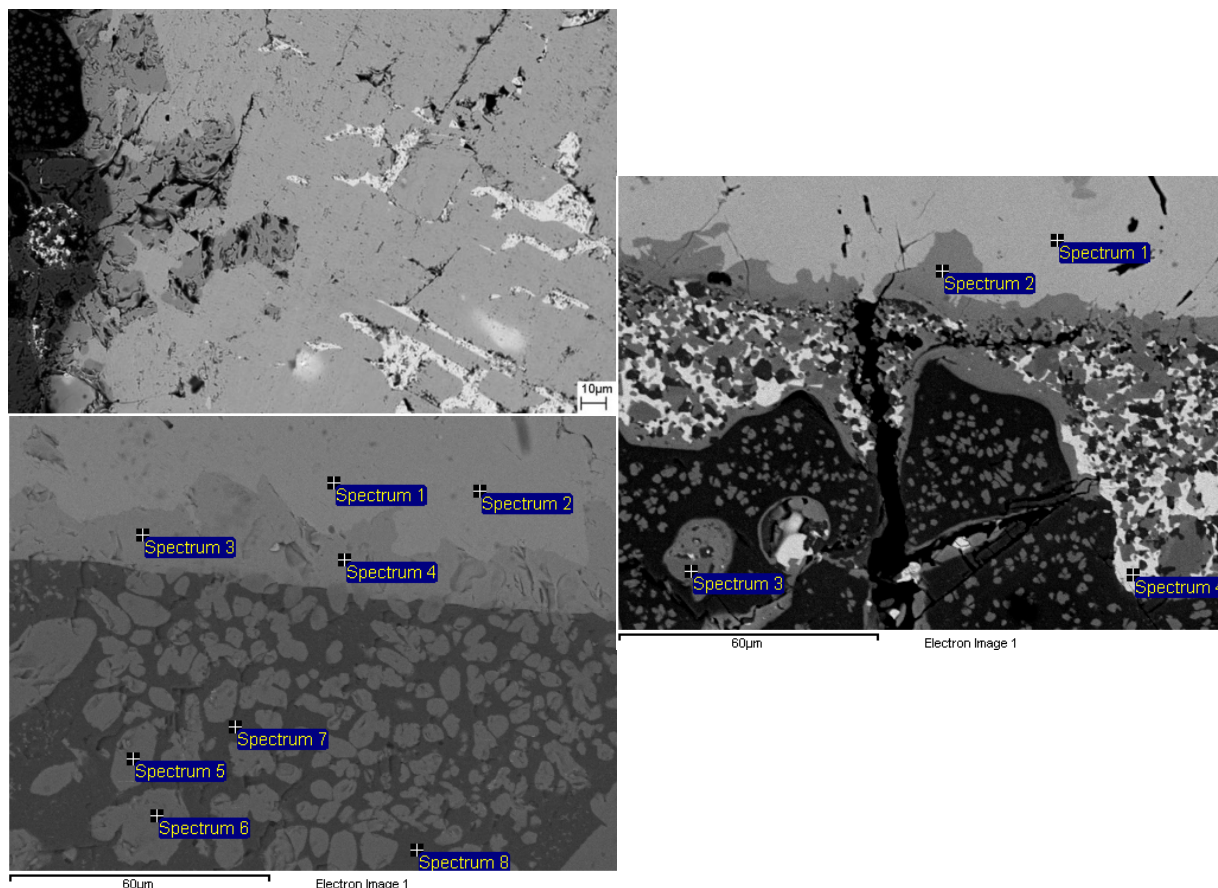
Näytteen 4 kuonan koostumus oli $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2$ tyyppiä ja kuparipitoisuus 29,1 %. Tämä freeze lining oli syntynyt tiiliholkin pinnalle. Kun tarkastellaan liitteiden 11, 29 ja Kallialan liitettä 16 panoraamojen osalta, tulee ilmi, että hehkutetuissa näytteissä kylmän pinnan ja keskivaiheen mikrorakenne on peräisin vuoraustiilestä. Kyseisten näytteiden kuumalla pinnalla on havaittavissa rajapinta tiilirakenteen ja näytteeseen kiinnittyneen, jähmettyneen kuonan välillä. Vain Kallialan hehkuttamattomassa näytteessä ilmenee

freeze liningille tyypillistä mikrorakennetta. Tästä voidaan vetää johtopäätös, että hehkutettuihin näytekappaleisiin ei ole syntynyt freeze liningia ollenkaan tai se on muodostunut kylmäsoimen ympärille toispuoleisesti. Tätä ei näytteiden leikkausvaiheessa huomattu, joten freeze liningittömät näytteet 4/24h ja 4/192h työstettiin loppuun asti. Taas freeze liningin toispuoleiselle muodostumiselle on vaikea todeta tarkkaa syytä. Edellä mainittujen seikkojen johdosta ei kyseistä näytettä ole syytä tutkia tässä osiossa, jonka tarkoitus on tarkastella juuri freeze-liningin mikrorakenteita eri hehkutusajoilla.

6.5 Näyte 5

Näytteen 5 kuonan koostumus oli silikavapaa $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, joka on täten fluksiton kuona, ja kuparipitoisuus 38,0 %. Freeze lining oli tehty tiiliholkin pinnalle, jonka alla (sisällä) oli vesijäähdytetty sondi. Lisämainintana voidaan sanoa, että näytteen upotuskoe suoritettiin holkin (Kalliala 2014 liite 11) avulla. Liitteiden 14, 32 ja Kallialan liitteen 16 panoraamakuvien perusteella on nähtävissä, että fluksittomalla kuonalla tehdyn näytteen mikrorakenne poikkeaa selvästi rautasilikaattikuonalla tehtyihin. Lisäksi liitteistä tulee ilmi, että kaikissa koekappaleissa kylmään pintaan on kiinnittynyt vuoraustiiltä.

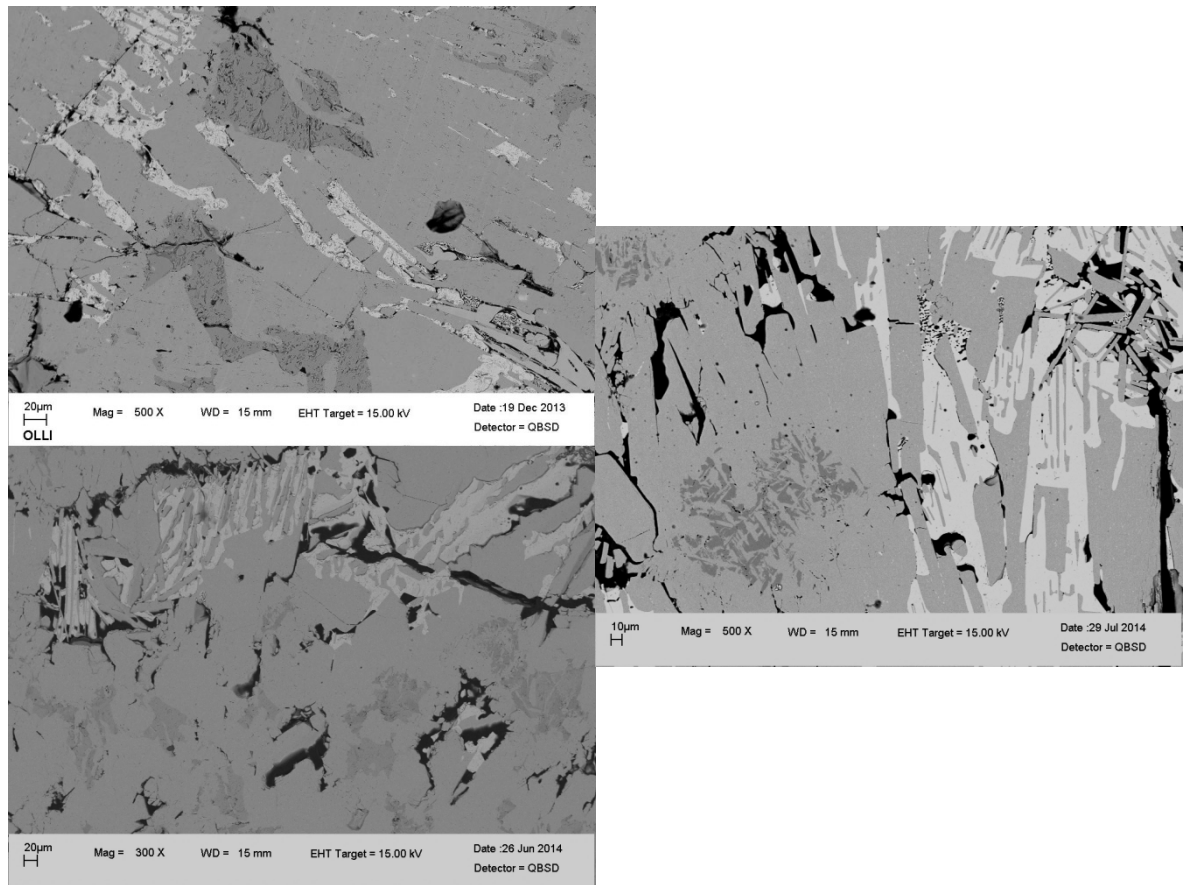
Näytteen 5 kylmän pinnan rakennetta vuoraustiilen ja freeze-liningin liitoskohdasta, eri hehkutusajoilla, on esitetty kuvassa 93.



Kuva 93: Näytteen 5 kolme eri hehkutusta kylmän pinnan ja vuoraustiilen rajapinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte ja oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyä 1000x suurennoksella ja hehkutetut näytteet ovat esitettyä 2000x suurennoksina.

Kuvassa 93 esillä olevat freeze liningin, eli autogeenivuorauksen kylmän reunan mikrorakenteet jakavat keskenään samoja piirteitä. Vuoraustiilen ja freeze-liningin välillä on nähtävissä tumman harmaa faasi kaikilla hehkutusajoilla. Alkuaineanalyysien (liitteet 16, 34 ja Kallialan liite 17) mukaan rakenne viittaisi magnetiittiin, johon on kuitenkin liuenut poikkeuksellisen paljon kuparia (n. 9-17 p-%). Liuenneen kuparin määrä rajapinnan magnetiitissa näyttäisi laskevan hehkutusajan kasvaessa (0h hehkutus: n. 17 p-%, 24h hehkutus: n. 16 p-% ja 192h hehkutus: n. 9 p-% Cu). Lisäksi kaikissa kappaleissa löytyy vuoraustiilen rakenteesta sinne tunkeutunutta kuparioksidia (kirkkaan vaaleat alueet). Kahdeksan vuorokautta hehkutetussa näytteessä rajapinnan välittömässä läheisyydessä, tiilen puolella, on näkyvissä huomattava määrä kuparioksidia. Muuten freeze-liningin kylmän reunan rakenne on kaikissa näytteissä hyvin yhtenäinen.

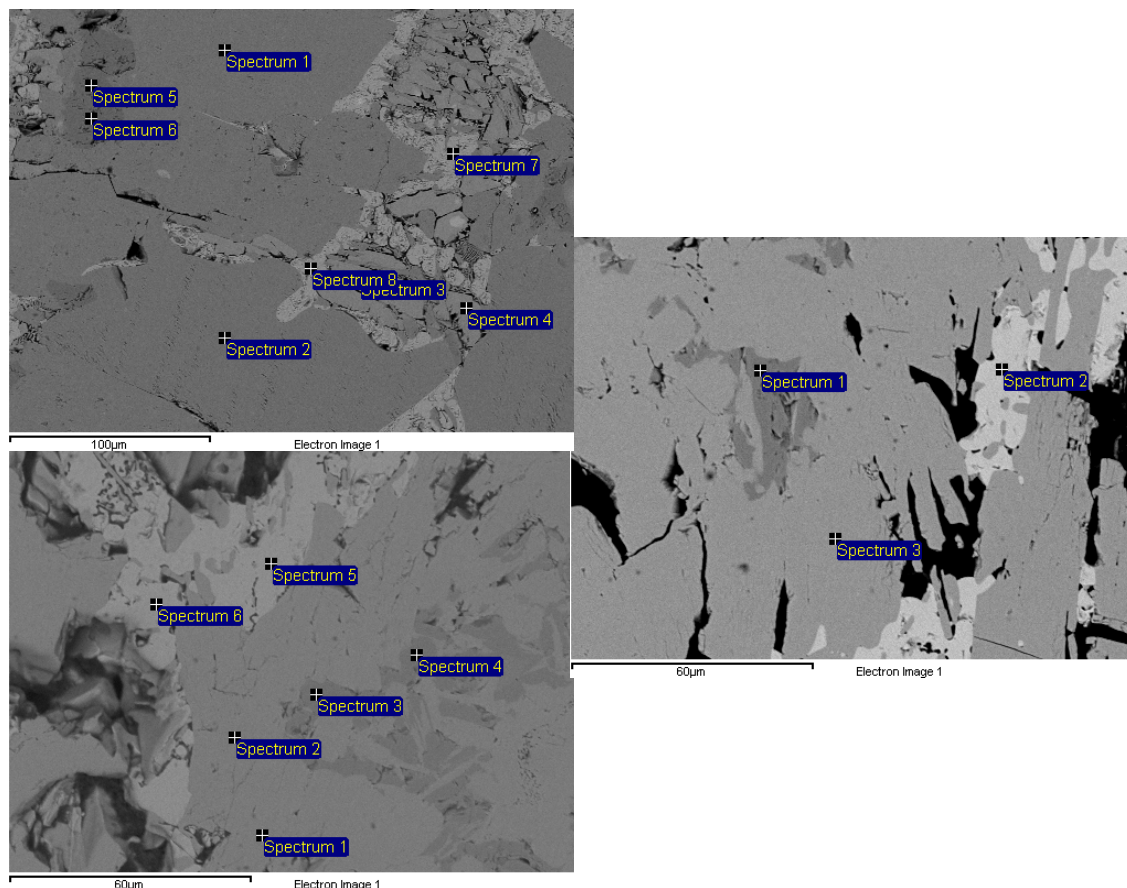
Näytteen 5 keskivaiheen rakennetta eri hehkutusajoilla on esitetty kuvassa 94.



Kuva 94: Näytteen 5 kolme eri hehkutusta keskivaiheelta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte ja oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyä 500x, vuorokauden hehkutettu 300x ja kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte 500x suurennoksena.

Näytteen 5 keskivaiheen mikrorakenne on hehkutusajasta riippumatta yhtenäinen. Matriisimainen, harmaa delafossiitti hallitsee yleiskuvaa samalla, kun pinnan rakoihin tai niiden läheisyyteen on muodostunut vaaleata kuparioksidia. Kooltaan pieninä alueina on myös havaittavissa tumman harmaata magnetiittia. Magnetiitti ei kuitenkaan esiinny keskivaiheen yleiskuvassa hallitsevana faasina. Keskivaiheilla magnetiittiin ei ole liuenneena juurikaan kuparia (< 1 p-%).

Näytteen 5 kuuman pinnan rakennetta eri hehkutusajoilla, on esitetty kuvassa 95.



Kuva 95: Näytteen 5 kolme eri hehkutusta kuumalta pinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte ja oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyä 1000x ja hehkutetut näytteet 2000x suurennoksina.

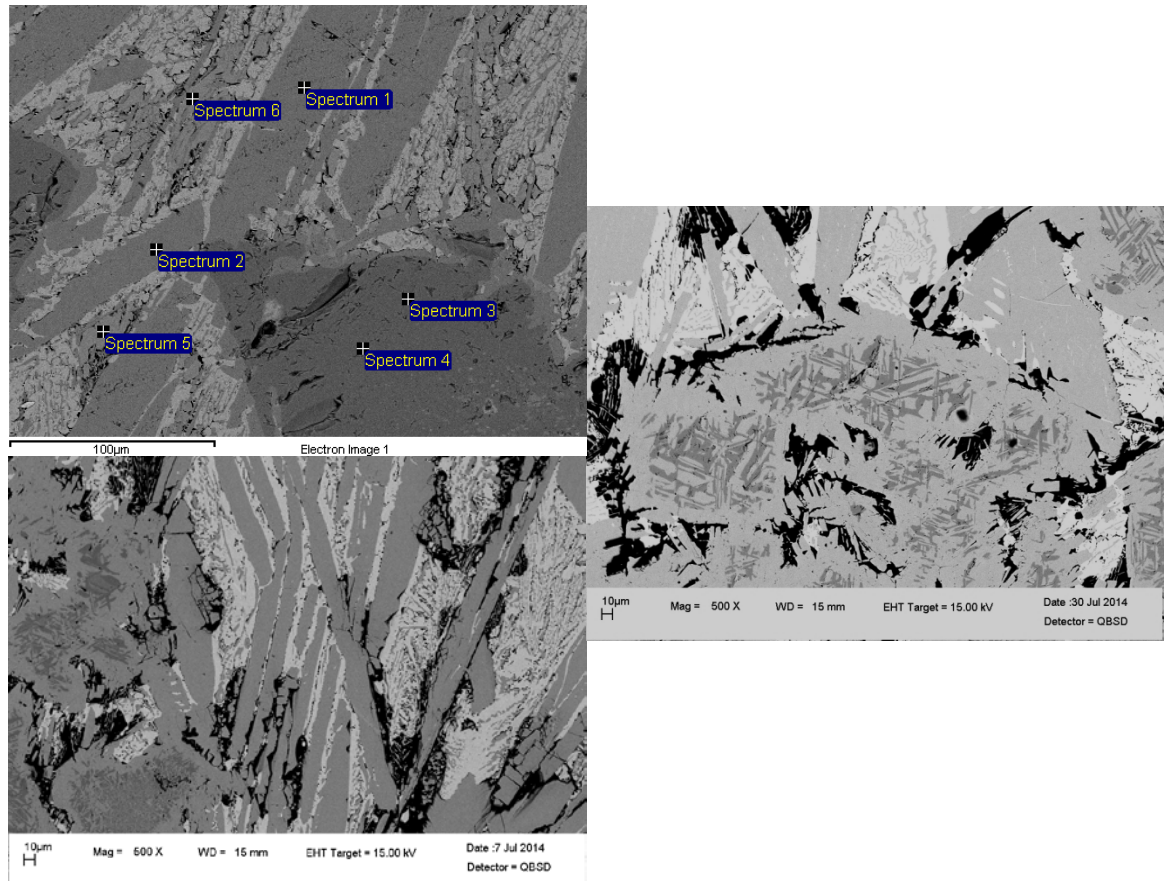
Näytteen kuuman pinnan rakenne on verrattavissa keskivaiheeseen sekä kylmän pinnan kuumaan puoleen. Näytekappaleissa ei ole myöskään havaittavissa kuumaan pintaan kiinnittynyttä, jähmettynyttä kuonaa, vaan kappaleiden rakenne kylmän pinnan ja vuoraustiilen rajapinnasta eteenpäin on kauttaaltaan yhteneväistä.

6.6 Näyte 6

Näytteen 6 kuonan koostumus oli $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, joka on täten fluksiton kuona, ja kuparipitoisuus 38,0 %. Lisämainintana voidaan sanoa, että näytteen upotuskoe suoritettiin suoraan sondin (Kalliala 2014 liite 11), eikä tiiliholkin avulla, kuten näytteessä 5. Liitteiden 17, 35 ja Kallialan liitteen 16 panoraamakuvien perusteella on nähtävissä, että fluksittomalla kuonalla tehdyn näytteen mikrorakenne poikkeaa selvästi rautasilikaat-

tikuonalla tehtyihin. Lisäksi liitteistä tulee ilmi, että koekappaleissa kylmään pintaan ei ole edellisen mukaisesti kiinnittynyt vuoraustiiltä, kuten näytteessä 5.

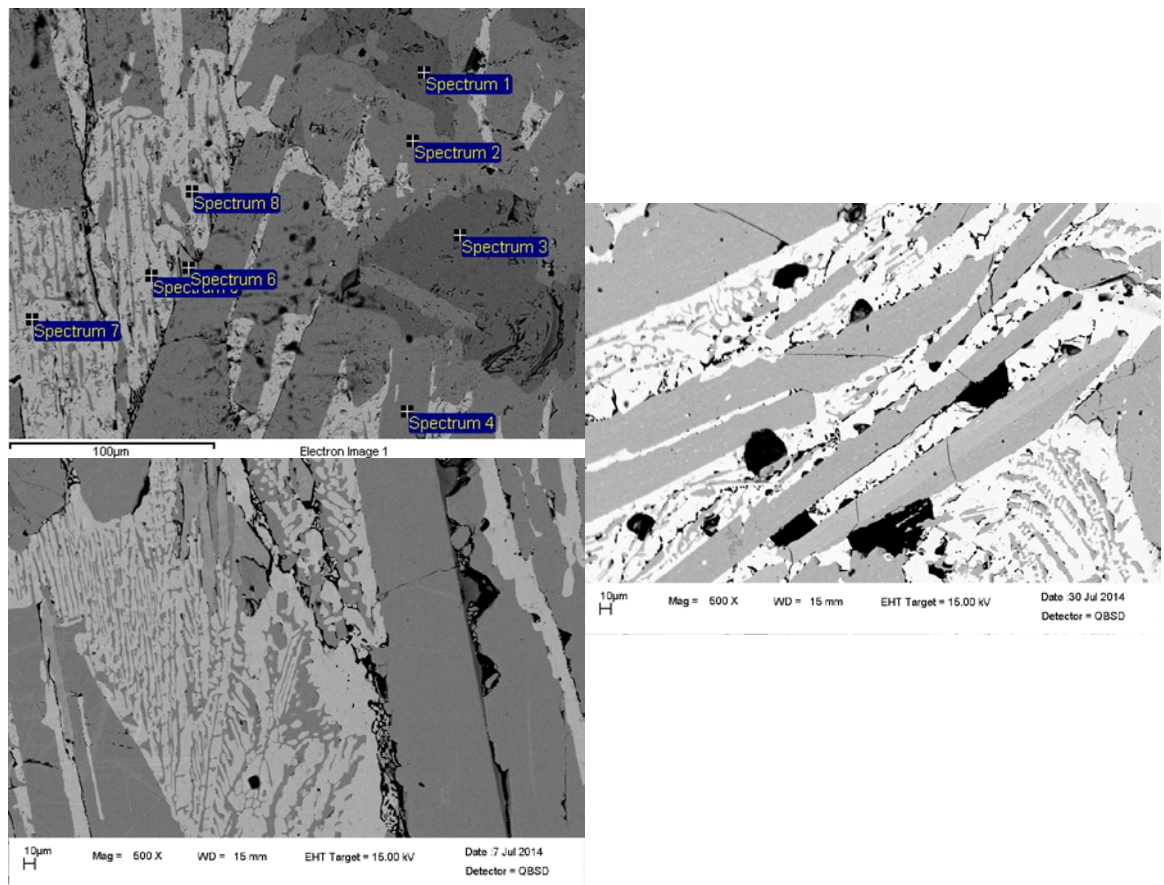
Näytteen 6 kylmän pinnan rakennetta eri hehkutusajoilla on esitetty kuvassa 96.



Kuva 96: Näytteen 6 kolme eri hehkutusta kylmältä reunalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte ja oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyinä 1000x suurennoksella ja hehkutetut näytteet ovat esitettyinä 500x suurennoksina.

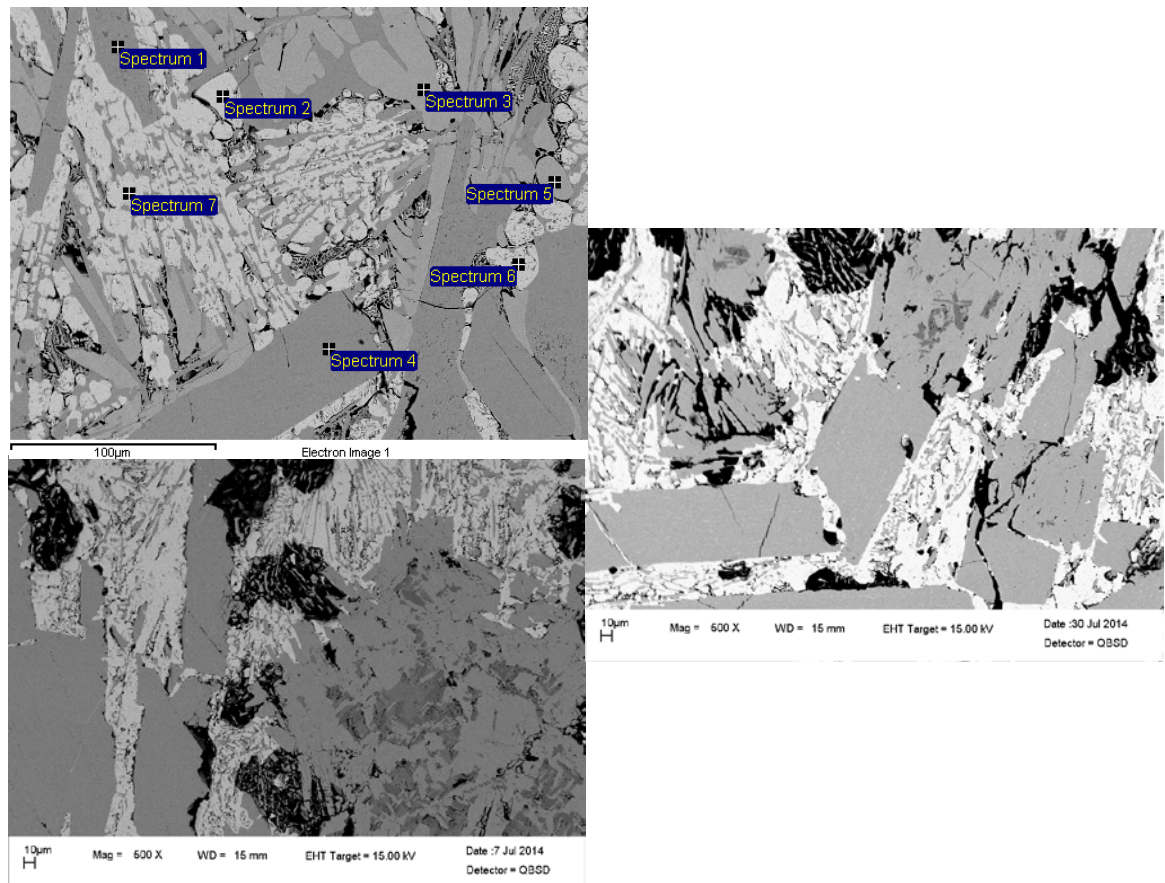
Kuvasta 96 nähdään, että kaikilla näytekappaleiden kylmillä pinnoilla esiintyy samantyyppisiä mikrorakenteita. Voidaan myös huomata, että hehkuttamattoman näytteen kuparioksidifaasi (kirkkaan vaaleat liuskat) näyttää hieman erilaiselta kuin hehkutetuissa kappaleissa. Silmällä on havaittavissa mustana näkyviä, pieniä railoja kuparioksidin seassa. Lisäksi, kun otetaan huomioon, että hehkuttamaton näyte on esitetty kaksinkertaisella suurennoksella hehkutettuihin näytteisiin verrattuna, voidaan todeta, että kuparioksidialueet ovat pinta-alallisesti hehkutettuja näytteitä pienempiä. Tästä voi-

daan päätellä, että kuparioksidialueet ovat mahdollisesti kasvaneet hehkutuksen johdosta.



Kuva 97: Näytteen 6 kolme eri hehkutusta keskivaiheelta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte ja oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyinä 1000x suurennoksella ja hehkutetut näytteet ovat esitettyinä 500x suurennoksina.

Kuvassa 97 on nähtävillä näytteen 6 mikrorakennetta keskivaiheelta. Kuten näytteen kylmällä pinnalla, on keskivaiheen rakenne myös yhtenevää riippumatta hehkutusajasta. Kuitenkin kuparioksidifaasin pinta-ala on myös keskivaiheilla pienempi hehkutomassa kuin hehkutetuissa näytteissä (kun otetaan huomioon kuvien suurennosluokat). Täten voidaan sanoa, että myös näytteen 6 keskivaiheilla rakenteena oleva kuparioksidifaasi on mahdollisesti kasvanut hehkutuksen seurauksena.



Kuva 98: Näytteen 6 kolme eri hehkutusta kuumalta pinnalta. Vasemmalla ylhäällä hehkuttamaton näyte (Kalliala 2014), vasemmalla alhaalla yhden vuorokauden hehkutettu näyte ja oikealla kahdeksan vuorokautta hehkutettu näyte. Hehkuttamaton näyte on esitettyä 1000x suurennoksella ja hehkutetut näytteet ovat esitettyinä 500x suurennoksina.

Kuvassa 98 on esiteltynä näytteen 6 kuumen pinnan rakennetta eri hehkutusajoilla. Kuten kylmemmilläkin pinnoilla, näytekappaleiden mikrorakenne kuumalla pinnalla on hyvin yhtenevää riippumatta hehkutusajasta. Nyt myös hehkuttamattoman näytteen kuparioksidifaasin pinta-ala vastaa hyvin hehkutettujen näytteiden kuparioksidipinta-aloja. Tämä seikka ei sinänsä ole yllättävä, koska voidaan olettaa, että kuumalla pinnalla lämpötila upotuskokeessa on ollut yleisesti ottaen korkeampi. Kuumemman lämpötilan ansiosta kuparioksidi on päässyt kasvamaan nopeammin, eikä pinta-alan kasvu ole jäänyt kesken. Korkea lämpötila on siis mahdollisesti edesauttanut kuparioksidirakenteen kasvua, eikä mainittavaa pinta-alaeroa ole täten syntynyt hehkutettuihin näytteisiin verrattuna.

7 Johtopäätökset ja yhteenveto

Tässä työssä tutkittiin korkeakuparisista rautasilikaattipohjaisista suorasulatuskuonista ja silikavapaista $\text{CuO}_x\text{-FeO}_x$ kuonista muodostuneita freeze lining-näytteitä, joita hehkutettiin yhden vuorokauden ja kahdeksan vuorokauden ajan. Hehkutettuja näytteitä verrattiin hehkuttamattomiin näytteisiin, jotta saataisiin selville, miten hehkutus ja eri hehkutusajat vaikuttavat freeze liningin mikrorakenteeseen. Kaikki hehkutukset suoritettiin $900\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa. Kallialan hehkuttamattomista näytteistä (Kalliala 2014) leikattiin kaksi kappaletta kustakin, joista ensimmäistä hehkutettiin putkiuunissa yhden vuorokauden ja toista kahdeksan vuorokauden ajan. Hehkutetut näytteet tutkittiin SEM:lla ja mikrorakenteiden alkuaineita analysoitiin EDS-menetelmällä.

Korkeakuparisista suorasulatuskuonista tehtyjen näytteiden freeze liningissa yleisesti havaittiin delafossiitin osuuden kasvua hehkutuksen johdosta. Sulan faasin muodostumista ei havaittu $900\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa. Delafossiitin määrän kasvun ohella näyttäisi myös siltä, että delafossiittineulasten koot pienenevän. Samalla, kun delafossiitin osuus magnetiittikiteiden päällä ja neulasissa kasvaa, magnetiitin määrä vähenee yleiskuvassa. Myös kuparioksidin määrän (esimerkiksi lasimatriisissa rakeina) kasvua havaittiin hehkutuksen ansiosta.

Silikavapaista $\text{CuO}_x\text{-FeO}_x$ kuonista valmistettujen näytteiden freeze liningissa havaittiin muutoksia kuparioksidirakenteissa. Kuparioksidifaasin määrä yleiskuvassa kasvaa hehkutuksen johdosta (etenkin suoraan sondin päälle kasvanut näyte 6). Kasvun määrä on maltillisempaa kuumalla kuin kylmällä pinnalla. Tämä ei sinänsä ole yllättävä seikka, koska näytteen kuumaan pintaan kohdistui huomattavasti korkeampi lämpötila Kallialan näytteenvalmistusvaiheessa (Kalliala 2014) kuin kylmään pintaan. Täten kuparioksidikiteet ovat kehittyneet jo valmiiksi pidemmälle hehkuttamattoman näytteen kuumalla kuin kylmällä pinnalla.

Lisämainintana havaittavissa oli myös kuparioksidin vuoraustiileen tunkeutumisen hyvin voimakas kasvu hehkutuksen johdosta. Tässä tapauksessa kahdeksan vuorokautta hehkutetussa, fluksittomassa näytteessä vuoraustiileen tunkeutuminen oli huomattavaa, verrattuna $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ näytteisiin millä tahansa hehkutusajalla tai pitoisuudella.

Tunkeutumisessa oli huomattavissa myös selvä ero fluksittomien näytteiden kesken, riippuen hehkutusajasta. Näyttäisi siltä, että kahdeksan vuorokauden hehkutuksella saavutettiin suurempi kuparioksiditunkeutuminen kuin yhden vuorokauden ajan hehkutetussa näytteessä ja hehkuttamattomassa näytteessä. Näissä molemmissa näytteissä oli kuitenkin havaittavissa kuparioksidin tunkeutumista.

Näitä johtopäätöksiä lukiessa on otettava huomioon, että pohdinnat perustuvat suurimmaksi osaksi työn tekijän havaintoihin kuvista. Havaintoja on tuettu tarvittaessa EDS-alkuaineanalyysillä sekä kupari-rauta-happi systeemistä kerätyllä teoreettisella ja kokeellisella tiedolla.

8 Jatkotutkimusehdotukset

Tässä osiossa tuodaan esille työn aikana heränneet seikat, jotka vaativat mahdollisesti vielä jatkotutkimusta:

- Freeze liningin käyttäytyminen lämpötilan funktiona, jotta saadaan selville missä lämpötilassa delafossiitin tai välilasin sulafaasi muodostuu
- Kuparioksidin kemialliset reaktiot sekä penetroituminen erilaisten vuoraustiilien kanssa ja näiden vaikutus vuorauksen ominaisuuksiin antavat uutta tietoa MgO-Cr₂O₃-materiaalien kestävyyydestä korkeakuparisissa kuonissa, jopa puhtaana, sulana Cu₂O:ssa

9 Lähdeluettelo

"Cuprite." Encyclopaedia Britannica. Encyclopaedia Britannica Online Academic Edition. Encyclopædia Britannica Inc., 2014. Web. 25 Sep. 2014. <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/146746/cuprite>>.

"Magnetite." New World Encyclopedia, . 4 Sep 2014, 16:53 UTC. 17 Sep 2014, 14:14 <<http://www.newworldencyclopedia.org/p/index.php?title=Magnetite&oldid=984202>>.

Acuna, J., Sanchez, M. & Luraschi, A. 1985, "Metal--Slag and Slag--Gas Equilibria in the Cu--Fe--O System", Alloy Theory And Phase Equilibria, , pp. 91-95.

Ansara, I. & Jansson, Å. 1993, Assessment of the Copper-iron System, Materials Research Center, Royal Institute of Technology.

Arthur, P., Siegmund, A. & Schmidt, M. 1992, "Operating Experience with QSL Submerged Bath Smelting", Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, eds. J. Brimacombe K., P. Mackey J., G. Kor J. & M. Ranade G., TMS, Kanada, 18.-22.10.1992, pp. 127-145.

Baojun, Z., Zhixiang, C. & Zhi, W. 2013, "A New Copper Smelting Technology - Bottom Blown Oxygen Furnace Developed at Dongying Fangyuan Nonferrous Metals", 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing : proceedings of a symposium sponsored by the Pyrometallurgy Committee and the Energy Committee of the Extraction and Processing Division of TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), eds. T. Jiang, J. Hwang, P.J. Mackey, O. Yucel & G. Zhou, Wiley, Yhdysvallat, 3.-7.3.2013, pp. Verkkokirja (pdf).

Bing, L., Jimu, J., Kejian, W., Feng, L., Xiaohong, H. & Chuanfu, Z. 2013, "Development of the Continuous Bottom-Blown Matte Converting Process", Proceedings of the Copper 2013 - Copper International Conference, eds. R. Bassa, R. Parra, A. Luraschi & S. Demetrio, IIMCH, Chile, 1.-4.12.2013, pp. 889.

Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis (CFAMM) n-d, n-d-last update, Introduction to EDS [Homepage of University of California Riverside], [Online]. Available: <http://micron.ucr.edu/public/manuals/EDS-intro.pdf> [2014, 04/11].

Červinka, L. & Šimša, Z. 1970, "Distribution of copper ions in some copper-manganese ferrites", Czechoslovak Journal of Physics, vol. 20, pp. 470-474.

Cheng, L., Jianming, W., Zhongshi, W., Jimu, J. & Qixing, H. 1999, "The SKS copper smelting process in China", Proceedings of the Copper 99 - Cobre 99 - International Conference, eds. C. Diaz, C. Landolt & T. Utigard, TMS, Yhdysvallat, 10.-13.10.1999, pp. 83.

Davenport, W.G. & Biswas, A.K. 2002, Extractive metallurgy of copper, 4th ed. edn, Pergamon, Oxford.

Feng, L. 2013, "Development of Copper Sulfide Concentrates Pyrometallurgical Process", Proceedings of the Copper 2013 - Copper International Conference, eds. R. Bassa, R. Parra, A. Luraschi & S. Demetrio, IIMCH, Chile, 1.-4.12.2013, pp. 897.

Goldstein, J.I., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. & Michael, J. 2003, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, 3rd ed. edn, Kluwer Academic, New York.

H. Haas and E. Kordes, Structural Studies on Mixed Oxides of Monovalent Copper i Substitution of Li^{1+} by Cu^{1+} in Oxide Spinels, Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem., 1969, 129, p 252-258

Hallstedt, B., Risold, D. & Gauckler, L.J. 1994, "Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system", Journal of phase equilibria, vol. 15, no. 5, pp. 483-499.

Inaba, H. & Yokokawa, H. 1996, "Analysis of interfacial reactions by the use of chemical potential diagrams", Journal of phase equilibria, vol. 17, no. 4, pp. 278-289.

Jacob, K., Fitzner, K. & Alcock, C. 1977, "Activities in the spinel solid solution, phase equilibria and thermodynamic properties of ternary phases in the system Cu-Fe-O", Metallurgical Transactions B, vol. 8, no. 2, pp. 451-460.

Jiang, K., Li, L., Feng, Y., Wang, H. & Wei, B. 2012, "The Development of China's Primary Copper Smelting Technologies", T. T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization, eds. S. Wang, J. Dutrizac E., M. Free L., J. Hwang Y. & D. Kim, TMS, Yhdysvallat, 11.-15.3.2012, pp. 167-176.

Kalliala, O. 2014, Autogeenivuoraukset korkeakuparisilla kuonilla, Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu.

Kellogg, H., H. & Diaz, C. 1992, "Bath Smelting Processes in Non-ferrous Pyrometallurgy: An Overview", Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, eds. J. Brimacombe K., P. Mackey J., G. Kor J., C. Bickert & M. Ranade G., TMS, Kanada, 18.22.10.1992, pp. 39-65.

Khvan, A.V., Fabrichnaya, O.B., Savinykh, G., Adam, R. & Seifert, H.J. 2011, "Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-O System", Journal of phase equilibria and diffusion, vol. 32, no. 6, pp. 498-511.

Kjellqvist, L., Selleby, M. & Sundman, B. 2008, "Thermodynamic modelling of the Cr-Fe-Ni-O system", Calphad, vol. 32, no. 3, pp. 577-592.

Lisnyak, S., Kesler, Y.A. & Tret'yakov, Y.D. 1987, "Interatomic spacings and evolution of spinel solid-solution ferrites in the system Fe-Cu-O", Doklady Akademii nauk SSSR, vol. 297, no. 6, pp. 1421-1424.

Marquardt, M.A., Ashmore, N.A. & Cann, D.P. 2006, "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure", Thin Solid Films, vol. 496, no. 1, pp. 146-156.

Muan, A. & Osborn, E.F. 1965, Phase equilibria among oxides in steelmaking, Addison-Wesley Pub. Co., pp. 28.

Nyrstar n.d., n.d.-last update, A New Port Pirie - Transforming the Future [Brochure]
[Homepage of Nyrstar], [Online]. Haettu:
<http://www.nyrstar.com/operations/Pages/smelting.aspx> [2014, 03/26].

Okamoto, H. 2010, "Phase Diagrams for Binary Alloys", ASM International.

Outotec 2014, n.d.-last update, Ausmelt smelting and converting [Homepage of Outotec], [Online]. Available: <http://www.outotec.com/en/About-us/Our-technologies/Smelting/Ausmelt-smelting-and-converting/#tabid-2> [2014, 4/1].

Perrot, P., Arnout, S. & Vrestal, J. 2008, "Copper–Iron–Oxygen" in Ternary Alloy Systems Springer, pp. 1-31.

Pollock, D.D. 1991, Thermocouples: theory and properties, CRC press.

Queneau, P.E. & Siegmund, A. 1996, "Industrial-scale leadmaking with the QSL continuous oxygen converter", JOM, vol. 48, no. 4, pp. 38-44.

Ray, H.S., Sridhar, R. & Abraham, K.P. 1985, Extraction of nonferrous metals, EWP, New Delhi.

Sapozhnikova, E.Y., Davidovich, A., Roizenblat, E., Zinovik, M., Kosheleva, L., Maslova, V. & Markovskii, E. 1981, "DEGREE OF CATION OXIDATION IN THE SERIES OF SOLID-SOLUTIONS OF THE $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, $5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ SYSTEM", Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, vol. 26, no. 7, pp. 1751-1754.

Savard, G. & Lee, R. 1966, Improvements in Metallurgical Process, C21C5/34, France.

Schaefer, S., Hundley, G., Block, F., McCune, R. & Mrazek, R. 1970, "Phase equilibria and X-ray diffraction investigation of the system Cu-Fe-O ", Metallurgical Transactions, vol. 1, no. 9, pp. 2557-2563.

Schmahl, N. & Mueller, F. 1964, "Investigations into Equilibria in the System Copper-Iron-Oxygen, Arch", Eisenhuettenwes, vol. 35, pp. 527-532.

Shishin, D. & Decterov, S.A. 2012, "Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–O and Cu–O–S systems", *Calphad*, vol. 38, pp. 59-70.

Shishin, D., Hidayat, T., Jak, E. & Decterov, S.A. 2013, "Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu–Fe–O system", *Calphad*, vol. 41, no. 0, pp. 160-179.

Suominen, R., & Heikinheimo, E., 1990, *Pyyhkäisyelektronimikroskopian ja mikroanalyysin (EDS/WDS) perusteet. Osa 1, Pyyhkäisyelektronimikroskopia, Teknillinen korkeakoulu, Otaniemi.*

Swartzendruber, L.J., "Cu-Fe (Copper-Iron)" in "Phase Diagrams of Binary Copper Alloys", Subramanian, P.R., Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E. (Eds.), ASM International, Materials Park, OH, 167–172 (1994) (Phase Diagram, Review, 102)

Tretyakov, Y.D., Komarov, V., Prosvirina, N. & Kutsenok, I. 1972, "Nonstoichiometry and defect structures in copper oxides and ferrites", *Journal of solid state chemistry*, vol. 5, no. 2, pp. 157-167.

World Steel Association & University of Liverpool 2012, , *Tuyere Design for Bottom-Blown Converters* [Homepage of World Steel Association], [Online]. Available: <http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=24&pageid=2081272096> [2014, 2014, 04/02].

Xiaohong, H., Zhifang, L., Kejian, W., Zhenmin, Z., Liqiong, H., Bing, L., Zhi, W., Fuyong, S. & Yue, Y. 2013, "Development and Application of Oxygen Bottom-Blowing Cu Smelting Technology", *Proceedings of the Copper 2013 - Copper International Conference*, eds. R. Bassa, R. Parra, A. Luraschi & S. Demetrio, IIMCH, Chile, 1.-4.12.2013, pp. 1035.

Yan, J. 2013, "Latest Development of Oxygen Bottom-Blowing Copper Smelting Technology", *Proceedings of the Copper 2013 - Copper International Conference*, eds. R. Bassa, R. Parra, A. Luraschi & S. Demetrio, IIMCH, Chile, 1.-4.12.2013, pp. 873.

Yund, R.A. & Kullerud, G. 1964, "STABLE MINERAL ASSEMBLAGES OF ANHYDROUS COPPER IRON OXIDES", *American Mineralogist*, vol. 49, no. 5-6, pp. 689-696.

Zhao, T. & Takei, H. 1997, "Study of the oxidation and reduction kinetics of copper iron oxide [CuFeO₂] in the Cu-Fe-O system", Materials Research Bulletin, vol. 32, no. 10, pp. 1377-1393.

Zhixiang, C., Dianbang, S., Zhi, W., Weiqun, L. & Ruimin, L. 2010, "A New Process of Copper Smelting with Oxygen Enriched Bottom Blowing Technology", Proceedings of the Copper 2010 - International Conference, ed. J. Harre, GDMB, Saksa, 6.-10.6.2010, pp. 2527-2539.

Zhixiang, C., Zhi, W. & Baojun, Z. 2013, "Features of the Bottom Blown Oxygen Copper Smelting Technology", Proceedings of the Copper 2013 - International Conference, eds. R. Bassa, R. Parra, A. Luraschi & S. Demetrio, IIMCH, Chile, 1.-4.12.13, pp. 923.

Zhixiang, C., Zhi, W. & Ruimin, L. 2013, "New Development of Bottom Blown Oxygen Smelting Technology and Innovational Technologies", Proceedings of the Copper 2013 - Copper International Conference, eds. R. Bassa, R. Parra, A. Luraschi & S. Demetrio, IIMCH, Chile, 1.-4.12.2013, pp. 935.

Liite 1: Ajopäiväkirja

Kyseinen liite tarkastelee työn kokeellisen osuuden etenemistä päiväkirjamallisesti. Osio sisältää myös tarkempia kuvauksia käytettävästä laitteistosta.

9.4.2014

Aloitettiin haluttujen näytekappaleiden leikkaus sopivan kokoisiksi. Jos leikatun näytteen molemmat pinnat olivat sileät, tutkittavan pinnan toiselle puolelle tehtiin merkki, jotta haluttu puoli voidaan tulevaisuudessa helposti tunnistaa.

Näytteet 1/24h, 2/24h, 3/24h, 4/24h, 1/192h, 2/192h, 3/192h ja 4/192h leikattiin näytelaivaan sopiviksi paloiksi.

10.4.2014

Jäljelle jääneet näytteet 5/24h, 6/24h, 5/192h ja 6/192h leikattiin näytelaivaan sopiviksi.

15.4.2014

Uunin sisäputki mitattiin tarvittavaa lämpötilaprofilointia varten. Rakennettiin termoelementti.

Kello 13:00 aloitettiin uunin lämmitys. Aluksi uuniin kytkettiin päälle vesijäähdytys. Virtalähteestä asetettiin lähtöjännitteeksi 75 V, jolloin tulojännitteeksi muodostui 220 V. Uunin muuntajaan asetettiin ohjelma, jonka avulla uuni alkoi lämmitä 200 astetta tunnissa, kunnes se saavutti 900 C° lämpötilan. Tämän jälkeen uuni pysyi lämpötilassa 1300 tuntia. Lämmityksen aikana uunin muuntajan set point- lämpötilan ja muuntajan uunissa olevan lämpötila-anturin antaman lämpötilan nousua seurattiin, että molemmat arvot nousevat tasaisesti. Jos uunin lämpötila jäi merkittävästi set point- arvosta, voitiin virtalähteestä nostaa lähtöjännitettä. Tätä toimenpidettä ei kuitenkaan lämmityksen aikana tarvittu. Halutun lämpötilan saavuttamisen jälkeen uuni jätettiin päälle yön yli, jotta lämpötila uunin sisällä pääsisi tasaantumaan.

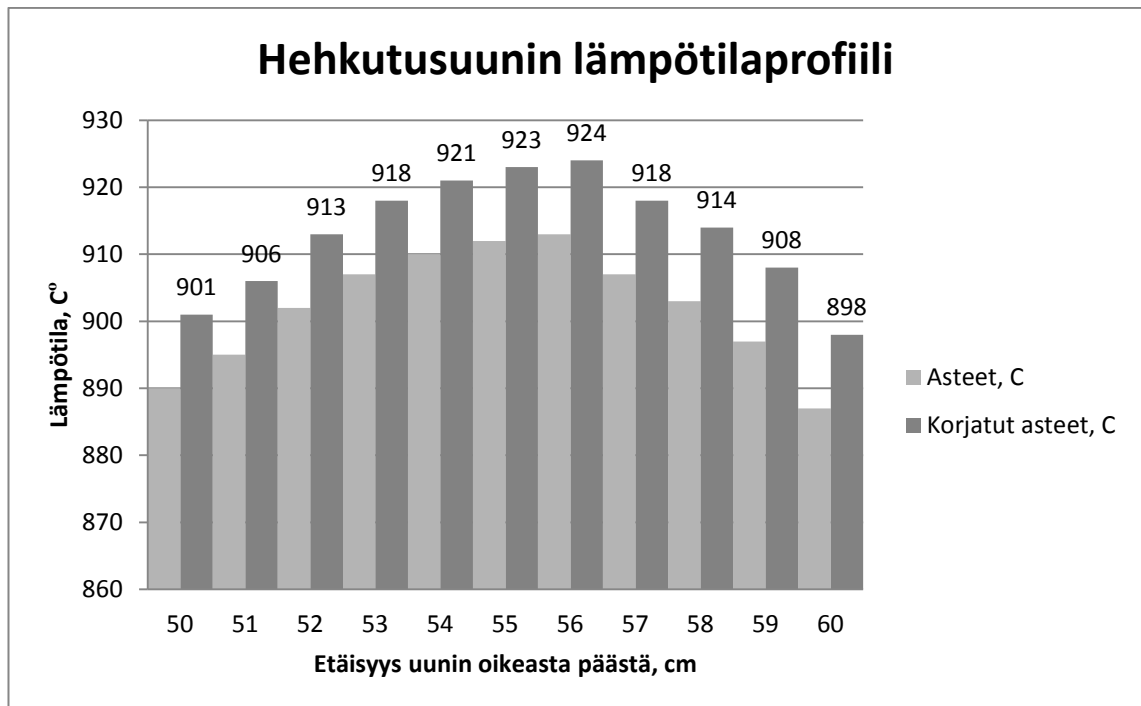
16.4.2014

Uuniin oli kytkettynä termoelementti, joka mittasi uunin sisäputkessa vallitsevaa lämpötilaa 50 senttimetrin päässä uunin oikeasta päästä. Uunin sisäputkessa vallitsevaksi

lämpötilaksi mitattiin 945,5 C°, kun muuntajan lämpötilalukema oli 900 C°. Kyseistä termoelementtiä ei oltu kuitenkaan kalibroitu, joten termoelementin antaman ja todellisen vallitsevan lämpötilan erotus päätettiin tarkistaa toisella, kalibroidulla termoelementillä. Kalibroitu termoelementti asetettiin samaan kohtaan kalibroimattoman termoelementin kanssa ja sen antaman lämpötilalukeman annettiin tasaantua. Kalibroidun termoelementin avulla lämpötilaksi mitattiin 940,0 C°. Tästä lukemasta voitiin laskea kuinka paljon kalibroimattoman termoelementin antama lämpötila poikkeaa todellisesta uunin sisäputkessa vallitsevasta lämpötilasta. Ensimmäisen termoelementin lämpötilalukema poikkesi siis 5,5 C°. Kyseinen seikka tiedostaen muuntaajaan asetettiin uusi ohjelma, jonka avulla uunin muuntajan lämpötilaksi asetettiin 861 C°. Kyseisen lämpötilan saavuttamisen jälkeen uunin lämpötilan annettiin tasaantua. Uunin lämpötilaa päätettiin vielä hienosäätää niin, että muuntajan asteluku muutettiin 862 C°. Uuni jätettiin yön yli päälle, että lämpötila pääsisi tasaantumaan.

17.4.2014

Suoritettiin hehkutusuunin lämpötilaprofilointi. Profilointi tehtiin liikuttamalla termoelementtiä, jonka toiseen päähän oli piirretty mitta-asteikko, sentti kerrallaan, jotta hehkutusuunin sisäputken keskikohdan molemmilta puolilta saatiin katettua viiden senttimetrin alue. Lämpötilan annettiin tasaantua aina ennen seuraavaa termoelementin siirtoa. Saaduista lämpötiloista piirrettiin kuvaaja (L1,K1), johon myös korjattiin sisäputken todelliset lämpötilat.



L 1, K 1: Hehkutusuunin sisäputken lämpötilaprofiili oikealta vasemmalle

L1, K1 nähdään, että tasaisin lämpötila (± 5 °C) saavutetaan noin kuuden sentin alueella, jossa uunin sisäputken keskikohta on alueen keskellä.

25.4.2014

Uuni lämmitettiin siten, että sen kuumimman kohdan lämpötila oli 900 C°. Hehkutus-
systeemille rakennettiin myös oma kaasun syöttö- ja poistojärjestelmä. Uuni jätettiin
tasaantumaan yön yli.

28.4.2014

Uunin sisäputken keskikohdan lämpötila tarkistettiin, jotta voitiin olla varmoja siitä,
että lämpötila on edelleen oikea tuleville hehkutuksille. Tehtiin 24 tunnin koehehkutus
15.10. upotuskokeesta saadulle näytepalalle. Koepala sijoitettiin näytelaivan kärkeen ja
työnnettiin rautalangalla, työntövauhdilla 1 cm/min uunin sisäputken keskikohtaan.
Näyte saatiin oikeaan kohtaan kello 10:53.

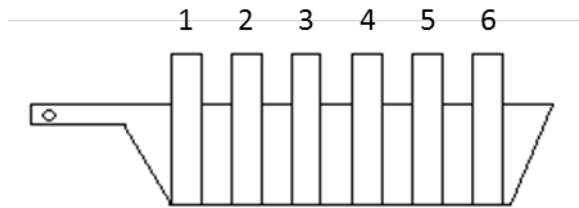
29.4.2014

Näyte vedettiin hitaasti, yhtenäisellä liikkeellä jäähtymään uunin sisäputken jäähdytys-
päähän. Näyte saatiin jäähdytyspäähän 10:55.

30.4.2014

Aloitettiin ensimmäisen näytesarjan hehkutus, jota oli tavoitteena hehkuttaa 24 tuntia. Näytteet saatiin uunin hehkutuskohtaan kello 13:20. Taulukossa 2 on esitelty hehkutettavien näytteiden ominaisuudet.

Hehkutusnäytteet aseteltiin näytelaivaan kuvan L1, K2 mukaisesti.



L 1, K 2: Luonnos näytelaivasta, jossa Taulukossa 2 esitellyt näytteet

1.5.2014

Ensimmäisen hehkutussarjan näytteet vedettiin uunin jäähdytysosaan kello 13:20.

6.5.2014

Näytteet 1-5/24h valettiin epoksinapeiksi. Napit jätettiin jähmettymään muotteihin yön yli.

Aloitettiin kahdeksan vuorokauden hehkutus toiselle näytesarjalle. Näytteet saatiin uuniin oikealle paikalle kello 15:15.

7.5.2014

Aloitettiin yön yli jähmettyneen, 24 tuntia hehkutetun nappisarjan hiominen ja kiillotus. Näyte 1/24h hiottiin P240, P400, P800 ja P1200 hiomakiekoilla sekä kiillotettiin 6 μm , 3 μm ja 1 μm kiekoilla. Näytteet 4/24h ja 5/24h hiottiin P240 hiomakiekolla. Tarkistettiin myös, että hiottujen nappien korkeus ei ylittänyt SEM:n maksimirajaa, 10 mm.

14.5.2014

Näyte 2/24h hiottiin P240 hiomakiekolla.

Kahdeksan vuorokautta hehkutetut näytteet otettiin jäähdytymään putkiuunin jäähdytyspäähän kello 15:15.

15.5.2014

Näyte 3/24h hiottiin P240 hiomakiekoilla. Näytteet 2/24h, 3/24h, 4/24h ja 5/24h hiottiin P400 hiomakiekolla.

16.5.2014

Näytteet 2/24h, 3/24h, 4/24h ja 5/24h hiottiin P800 ja P1200 hiomakiekoilla. Näytteet 6/24h ja 1/192h valettiin epoksinapeiksi ja jätettiin jähmettymään viikonlopun yli.

19.5.2014

Näyte 2/192h valettiin epoksinapiksi ja jätettiin jähmettymään. Näytteet 6/24h ja 1/192h hiottiin optimikorkeuteen, jonka jälkeen napit hiottiin P240, P400, P800 ja P1200 hiomalaikoilla.

20.5.2014

Näyte 2/192h hiottiin optimikorkeuteen, jonka jälkeen nappi hiottiin P240, P400, P800 ja P1200 hiomalaikoilla.

22.5.2014

Näytteet 2/24h, 3/24h, 4/24h, 5/24h, 6/24h, 1/192h ja 2/192h kiillotettiin 6 µm timanttikiekolla. Näytteet 2/24h, 3/24h ja 4/24h kiillotettiin myös 3 µm ja 1 µm timanttikiekoilla.

23.5.2014

Näytteet 3/192h, 4/192h, 5/192h ja 6/192h valettiin epoksinapeiksi ja jätettiin jähmettymään. Näytteet 1-4/24h pestiin ultraäänipesurissa, jonka jälkeen niiden päälle tehtiin hiilipinnoite.

26.5.2014

Napeiksi valetut näytteet 3-6/192h hiottiin optimikorkeuteen. Sopivan napin korkeuden saavutettua näytteet 3-6/192h hiottiin P240, P400, P800 ja P1200 hiomalaikoilla. Näytteet 3-6/192h kiillotettiin myös 6 µm timantkiillotuskiekolla.

12.6.2014

Näytteet 5-6/24h ja 1-6/192h kiillotettiin 3 µm timantkiillotuskiekolla.

16.6.2014

Näytteet 5-6/24h ja 1-6/192h kiillotettiin 1 µm timanttikiillotuskiekolla.

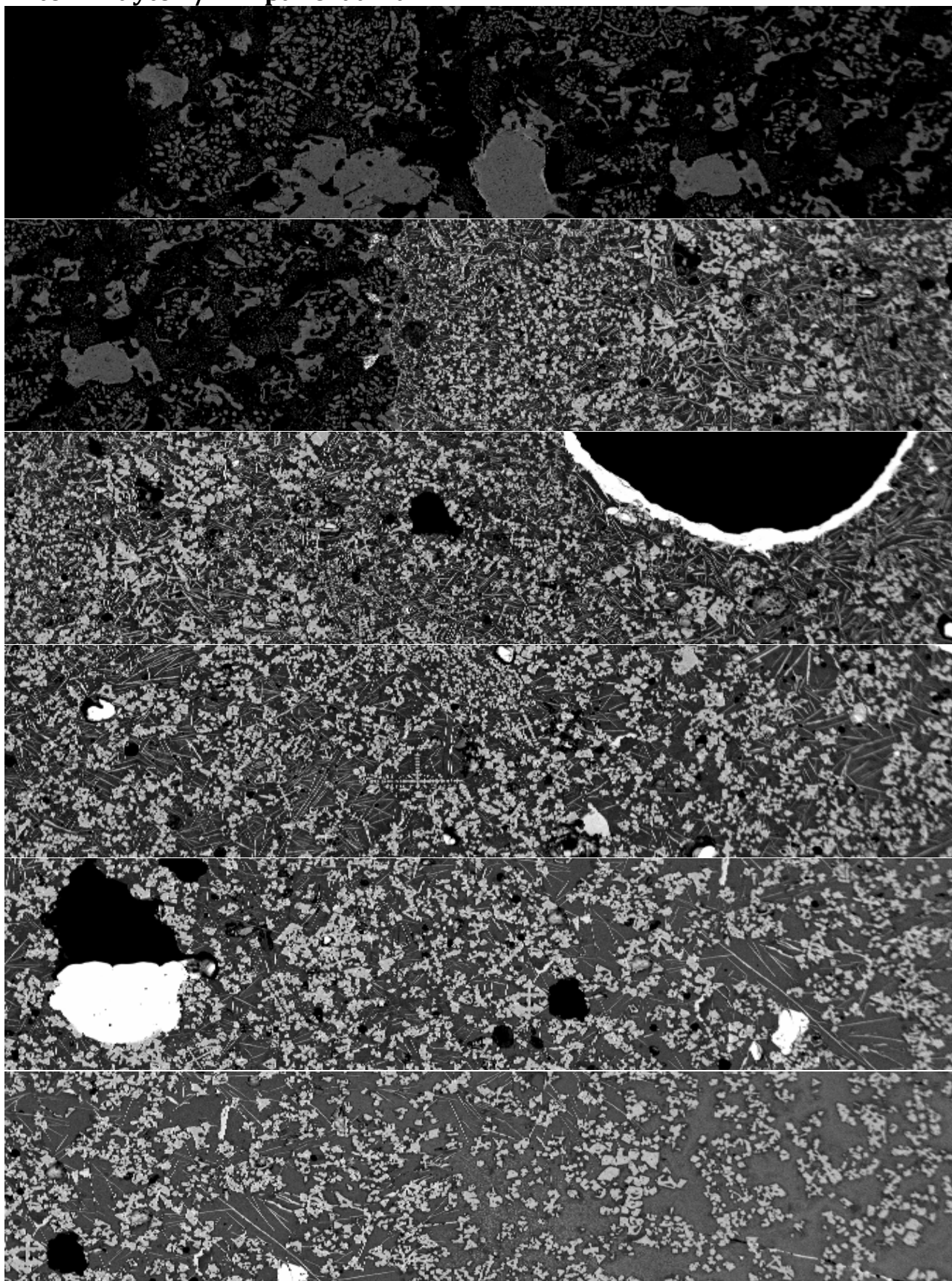
18.6.2014

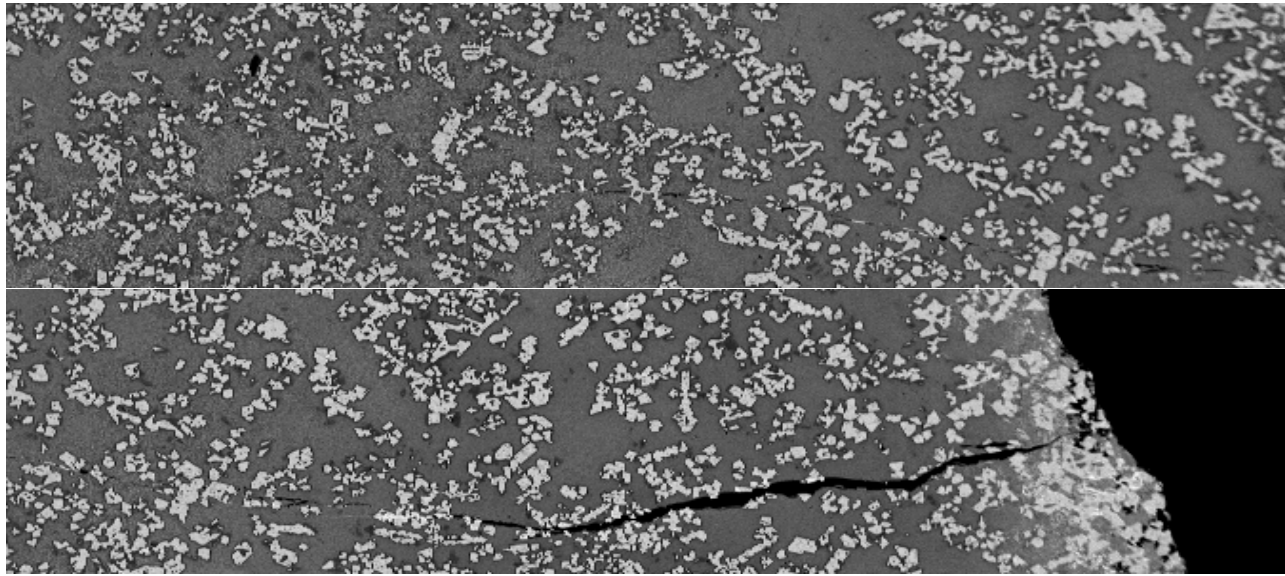
Näytteet 5-6/24h ja 1-2/192h pestiin ultraäänipesurissa, jonka jälkeen näytteiden pinta pinnoitettiin hiilellä.

9.7.2014

Näytteet 3-6/192h pestiin ultraäänipesurissa, jonka jälkeen näytteiden pinta pinnoitettiin hiilellä.

Liite 2: Näyte 1/24h panoraama





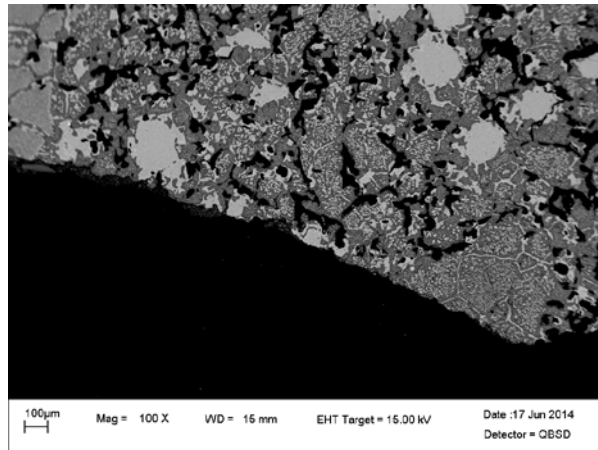
200µm
|-----|

Mag = 100 X

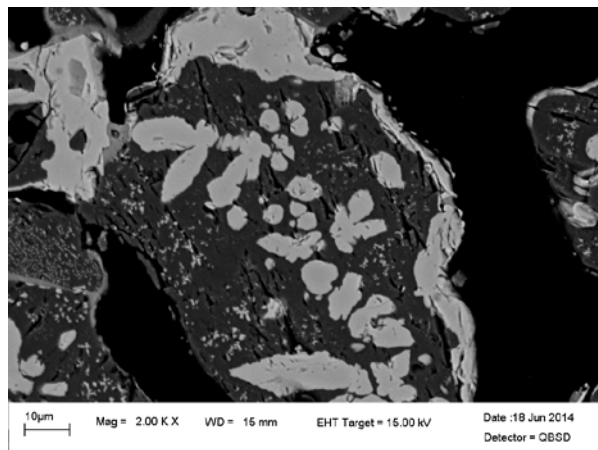
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

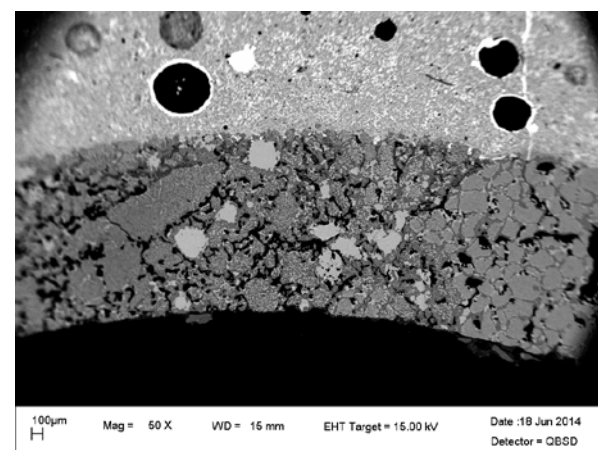
Liite 3: Näyte 1/24h lisäkuvat



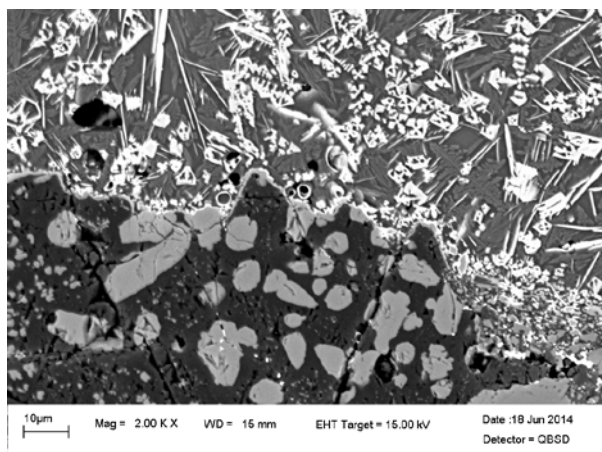
L 3, K 1: Näyte 1/24h, kylmän pinnan kylmän reunan rakennetta, 100x suurennos



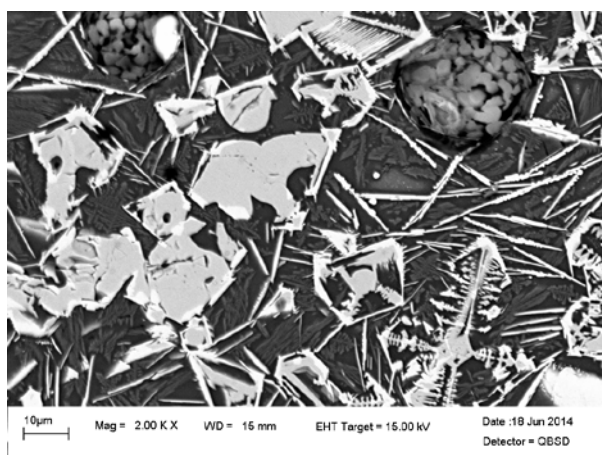
L 3, K 2: Näyte 1/24h, kylmän pinnan kylmän reunan rakennetta 2000x suurennoksella



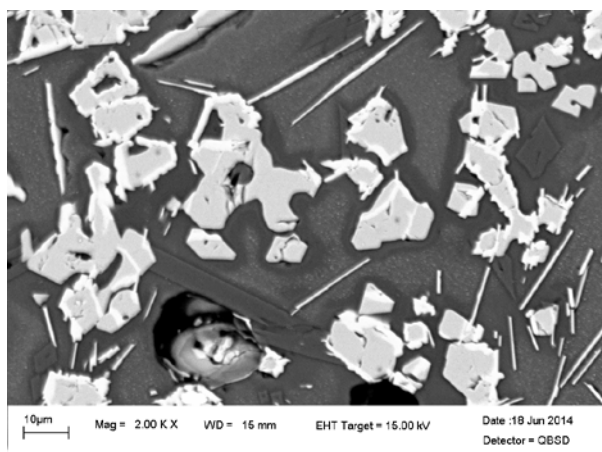
L 3, K 3: Näyte 1/24h, esillä vuoraustien ja freeze liningin rajapinta, 50x suurennoksella



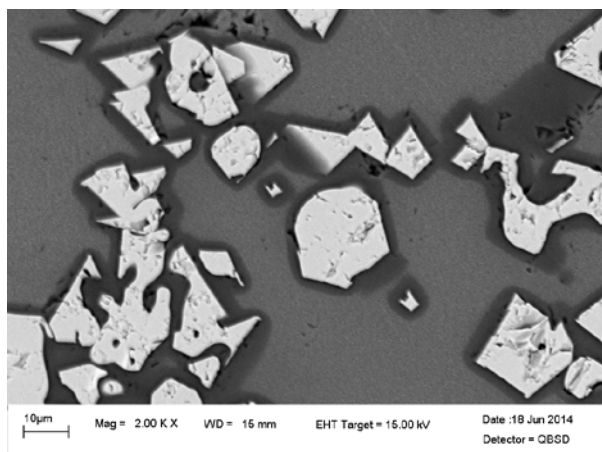
L 3, K 4: Näyte 1/24h, kylmä rajapinta, 2000x suurennos



L 3, K 5: Näyte 1/24h, keskikohdan kylmää puolta, 2000x suurennos



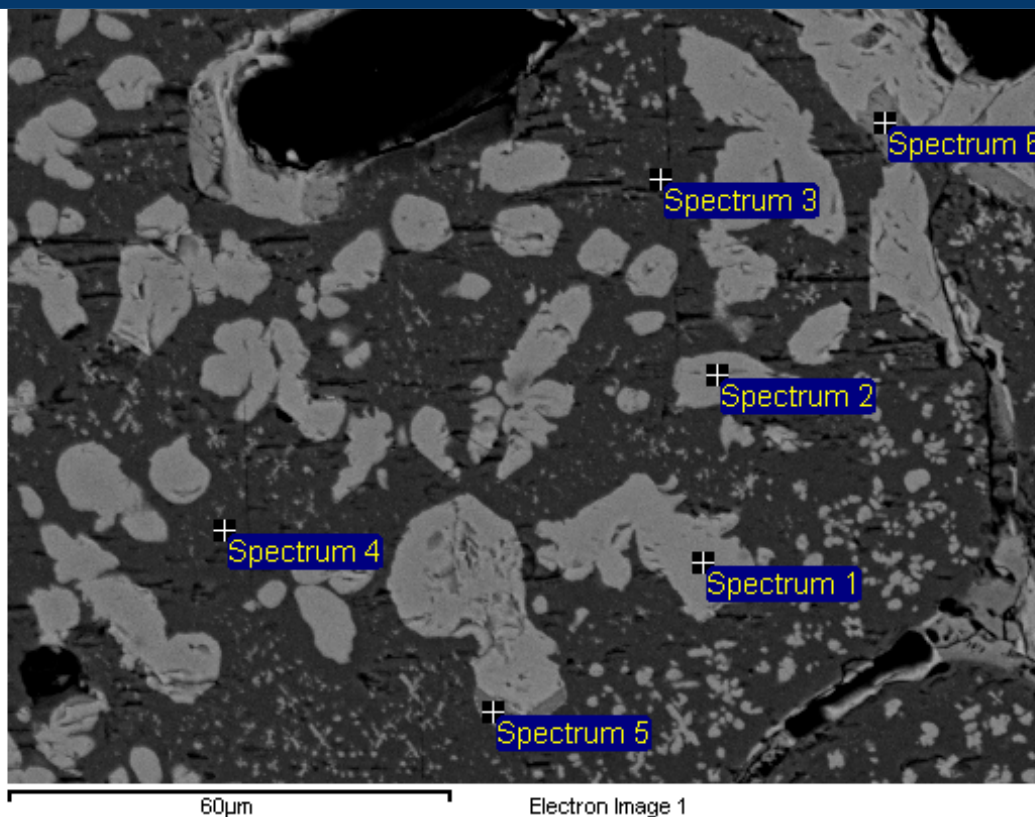
L 3, K 6: Näyte 1/24h, keskikohdan kuuma puoli, 2000x suurennos



L 3, K 7: Näyte 1/24h, kuuman pinnan kuuma puoli, 2000x suurennos

Liite 4: Näyte 1/24h alkuaineanalyysit

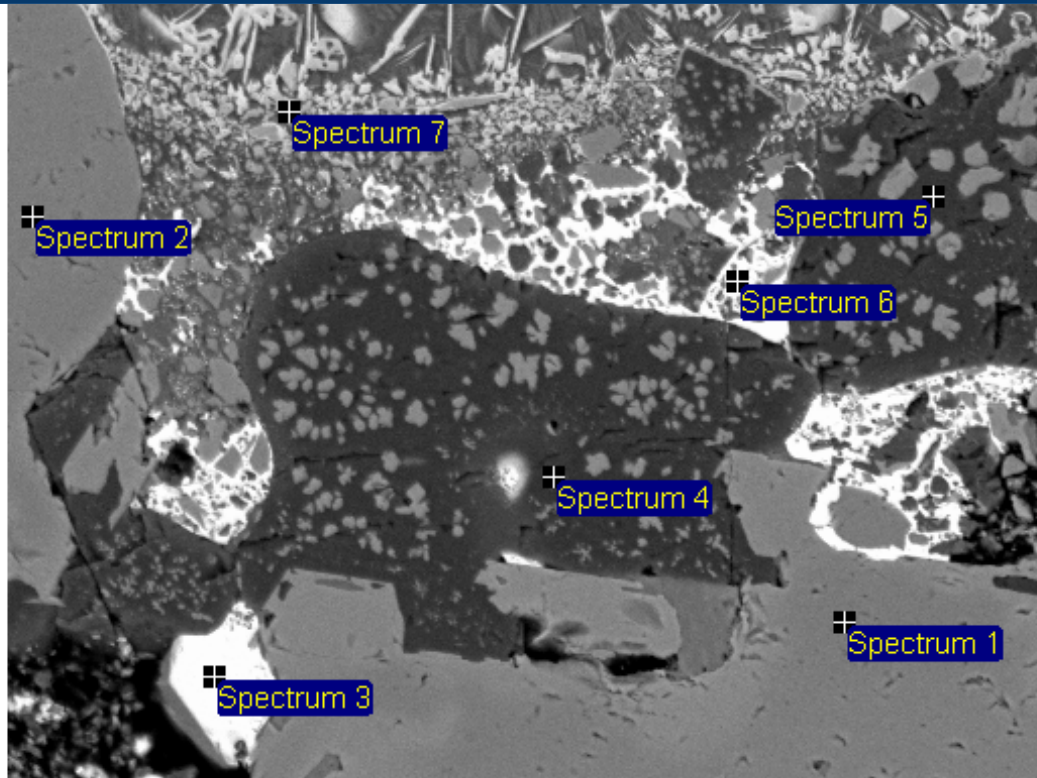
Kylmän pinnan kylmä puoli



Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	W	Total
Spectrum 1	Yes	31.21	13.94	7.13	0.05	0.15	26.41	15.38	0.24	94.51
Spectrum 2	Yes	31.32	14.23	7.33	0.08	0.14	26.80	14.72	0.27	94.89
Spectrum 3	Yes	38.96	61.32		0.24	0.16	1.41	1.91	0.68	104.68
Spectrum 4	Yes	36.30	61.15	0.10	0.11	0.02	0.88	1.57	0.69	100.81
Spectrum 5	Yes	31.02	8.90	0.14	8.05	28.83	2.63	2.11	1.54	83.23
Spectrum 6	Yes	30.82	2.45	0.03	12.39	36.88	1.74	0.46	1.74	86.50
Max.		38.96	61.32	7.33	12.39	36.88	26.80	15.38	1.74	
Min.		30.82	2.45	0.03	0.05	0.02	0.88	0.46	0.24	

All results in weight

Kylmän pinnan rajapinta



60µm

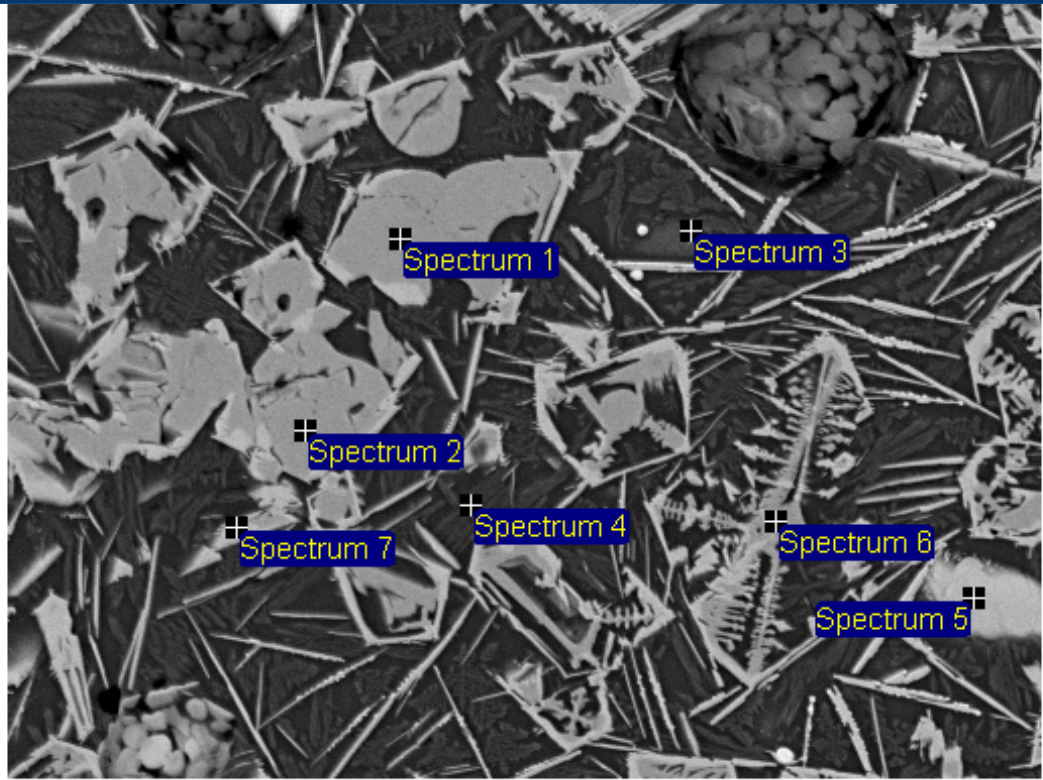
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	31.88	13.76	10.38			30.83	7.41		94.26
Spectrum 2	Yes	31.25	13.83	8.92		0.14	33.97	6.06		94.16
Spectrum 3	Yes	10.74					0.77	0.88	92.82	105.21
Spectrum 4	Yes	34.21	57.93		0.14	0.06	0.97	2.34		95.65
Spectrum 5	Yes	35.17	58.35		0.28	0.45	0.85	1.81		96.91
Spectrum 6	Yes	13.34	4.99	0.46	0.09		1.25	1.74	78.89	100.76
Spectrum 7	Yes	28.80	2.74	4.37	14.59	1.06	5.10	23.46	3.28	83.40
Max.		35.17	58.35	10.38	14.59	1.06	33.97	23.46	92.82	
Min.		10.74	2.74	0.46	0.09	0.06	0.77	0.88	3.28	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



60µm

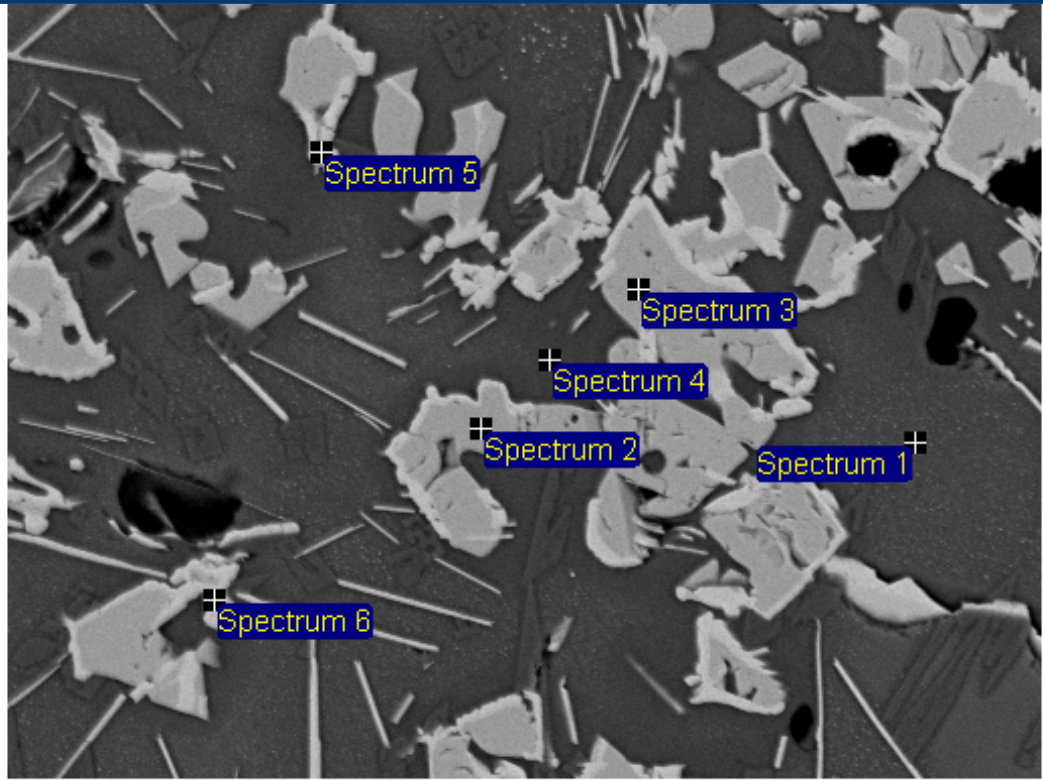
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	24.70	1.74	1.24	0.10		0.06	58.43	3.30	89.57
Spectrum 2	Yes	24.52	1.78	1.31				55.45	3.40	86.45
Spectrum 3	Yes	36.96	0.10	5.39	25.76	4.18	3.11	2.33	13.01	90.84
Spectrum 4	Yes	41.34	4.07	4.65	25.47	2.43	9.85	5.14	0.67	93.61
Spectrum 5	Yes	21.80	0.26	0.61	0.39		0.14	32.45	51.86	107.51
Spectrum 6	Yes	24.04	2.08	1.14	0.44	0.11	0.15	54.93	3.72	86.60
Spectrum 7	Yes	29.43	0.70	4.20	16.01	2.32	1.06	21.97	24.79	100.47
Max.		41.34	4.07	5.39	25.76	4.18	9.85	58.43	51.86	
Min.		21.80	0.10	0.61	0.10	0.11	0.06	2.33	0.67	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



60µm

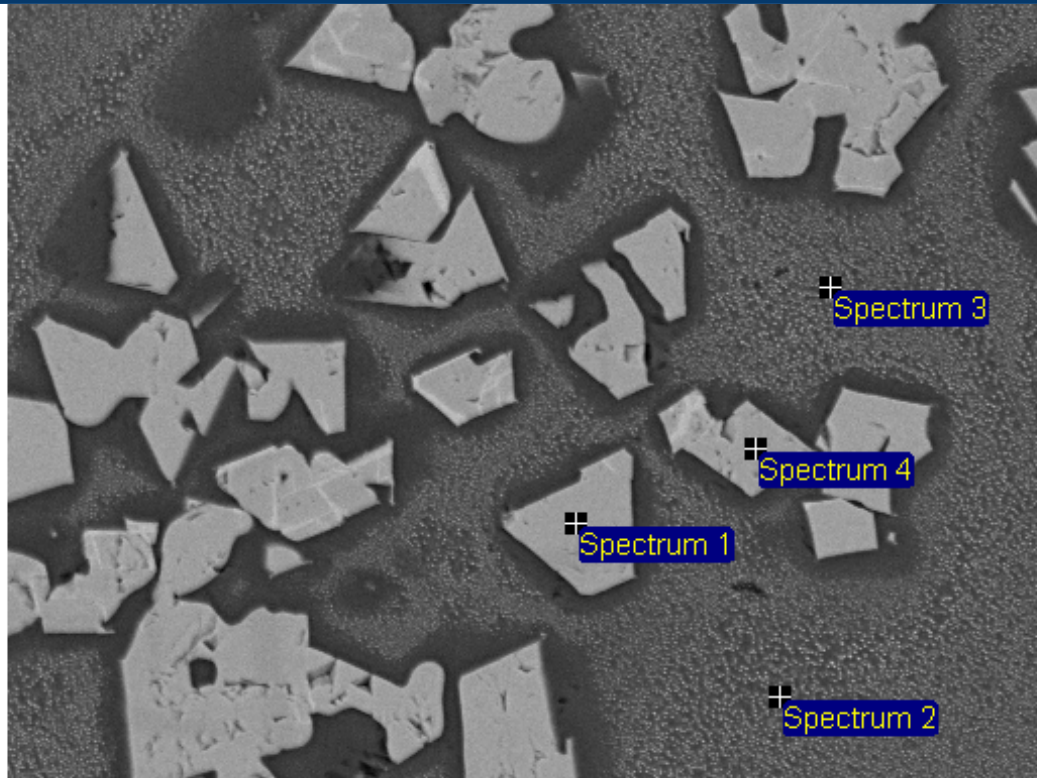
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	39.45	0.77	5.61	25.67	3.99	3.53	5.43	10.04	94.50
Spectrum 2	Yes	25.31	1.81	1.14	0.08			57.91	4.47	90.72
Spectrum 3	Yes	24.95	1.81	1.10				57.72	4.32	89.89
Spectrum 4	Yes	41.03	1.06	5.79	26.83	4.18	4.13	5.92	5.23	94.16
Spectrum 5	Yes	23.43	0.26	2.02	5.72	0.86	0.50	30.80	44.26	107.85
Spectrum 6	Yes	19.30	0.15	0.69			0.12	34.40	46.41	101.07
Max.		41.03	1.81	5.79	26.83	4.18	4.13	57.91	46.41	
Min.		19.30	0.15	0.69	0.08	0.86	0.12	5.43	4.32	

All results in weight%

Kuuma pinta



60µm

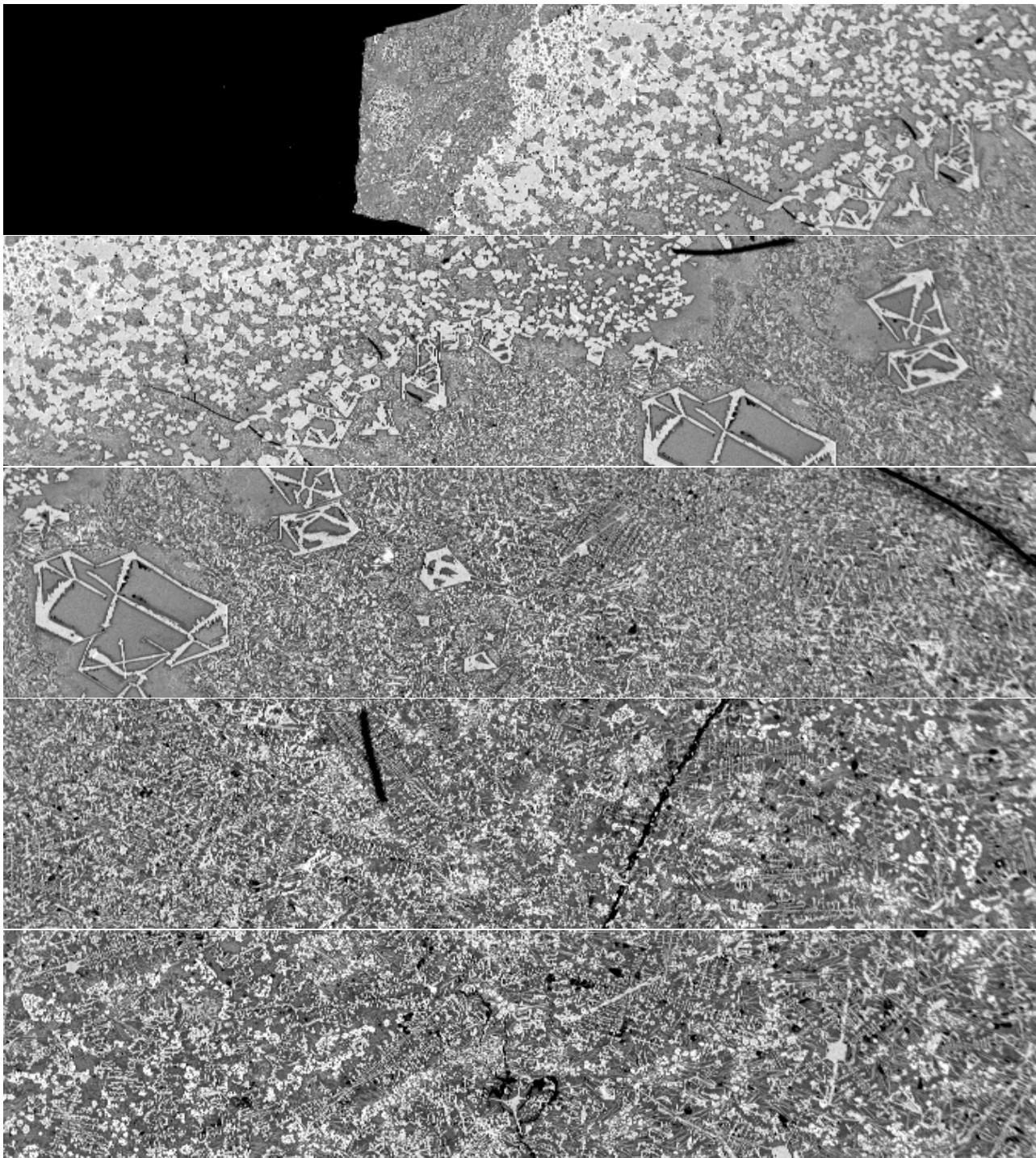
Electron Image 1

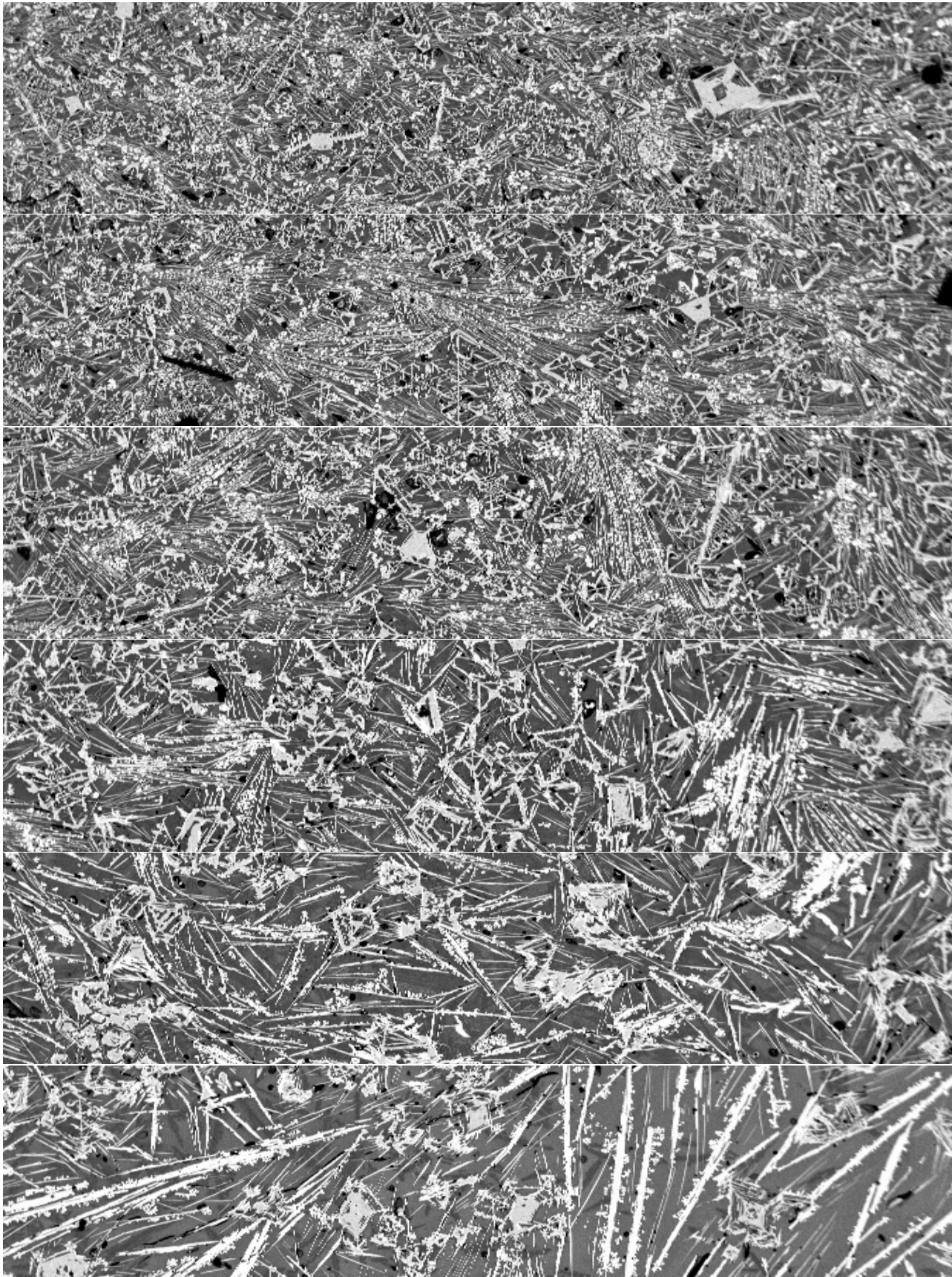
Processing option : All elements analysed

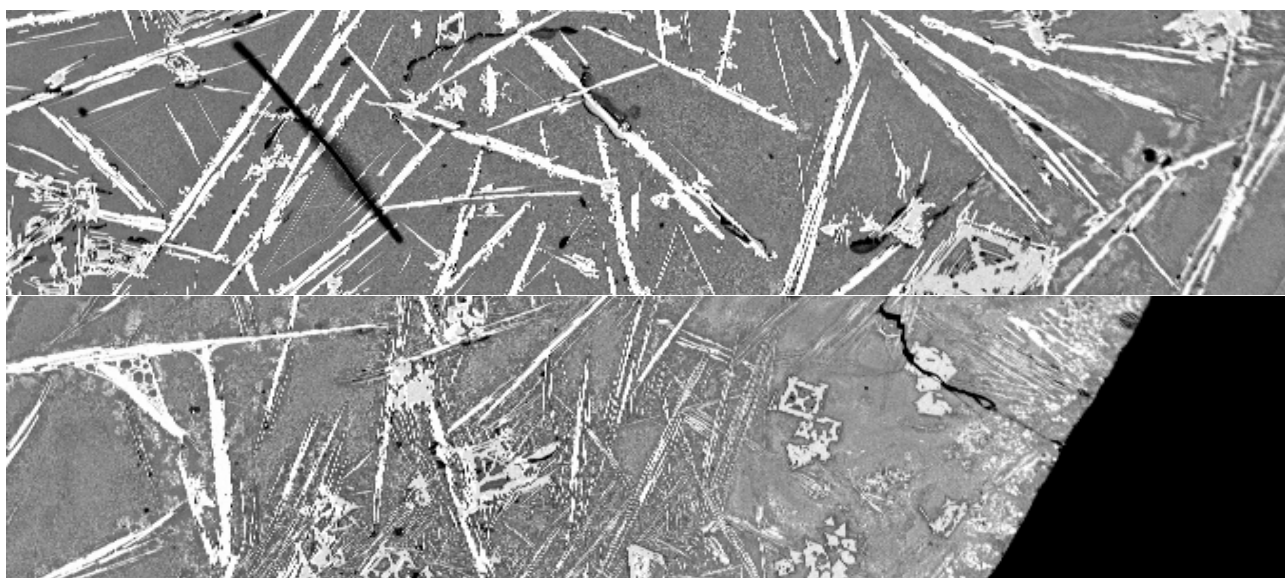
Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	25.74	1.99	1.06	0.07			50.66	14.17	93.70
Spectrum 2	Yes	35.26	1.10	4.38	21.30	3.35	3.76	7.35	16.51	93.00
Spectrum 3	Yes	34.97	1.03	4.12	20.57	3.13	3.65	7.56	18.83	93.85
Spectrum 4	Yes	25.52	1.96	0.94	0.09			51.31	13.63	93.45
Max.		35.26	1.99	4.38	21.30	3.35	3.76	51.31	18.83	
Min.		25.52	1.03	0.94	0.07	3.13	3.65	7.35	13.63	

All results in weight%

Liite 5: Näyte 2/24h panoraama







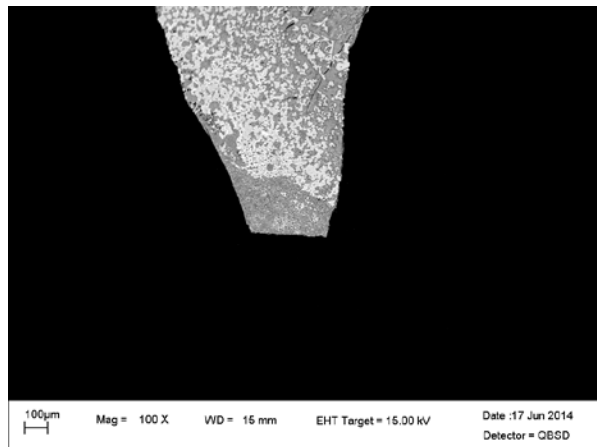
200µm

Mag = 100 X

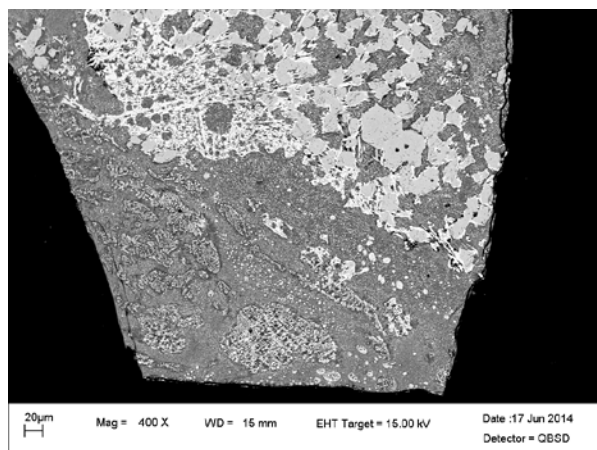
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

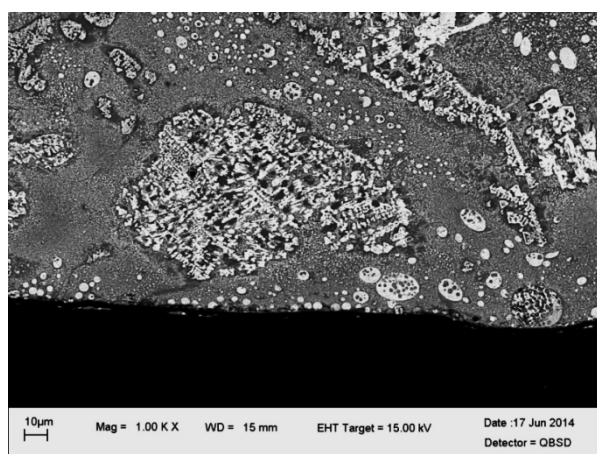
Liite 6: Näyte 2/24h lisäkuvat



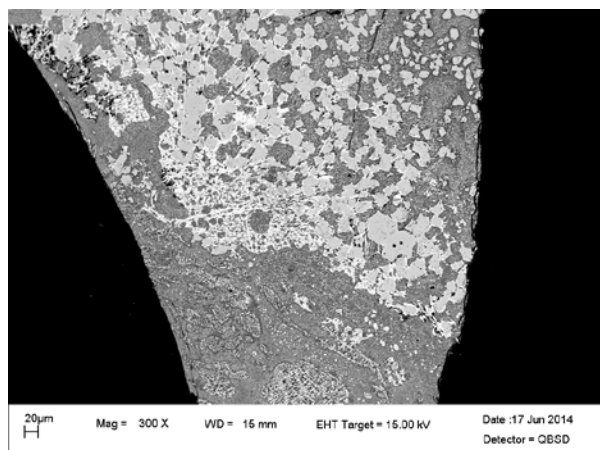
L 6, K 1: 100x suurennos kylmän pinnan ensimmäisestä analyysikohdasta



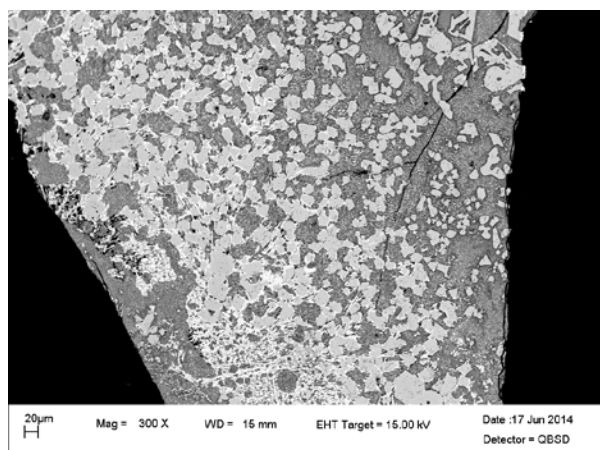
L 6, K 2: 400x suurennos kylmän pinnan ensimmäisestä analyysikohdasta



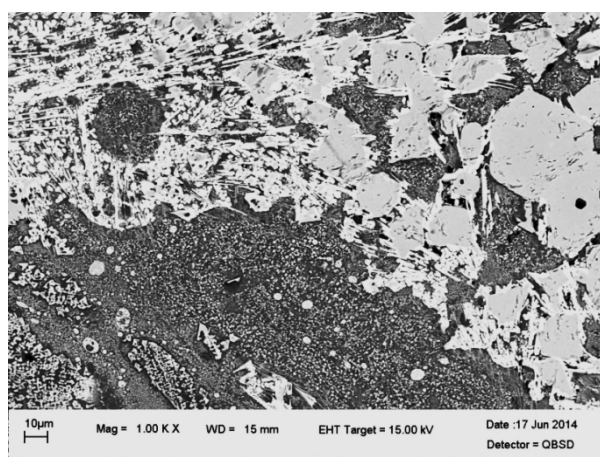
L 6, K 3: 1000x suurennos näytteen 2/24h kylmältä reunalta



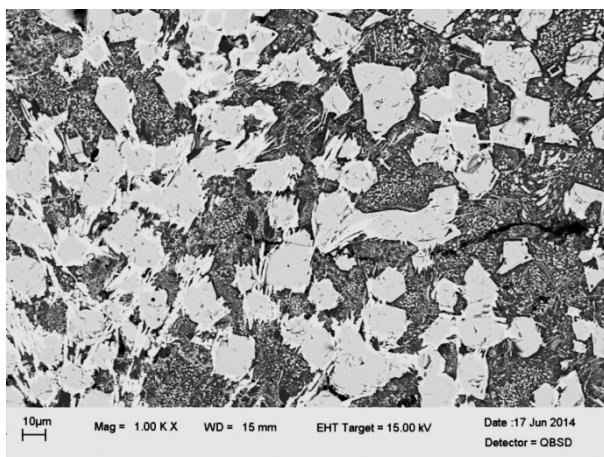
L 6, K 4: 300x suurennos kylmän pinnan toisesta analyysikohdasta



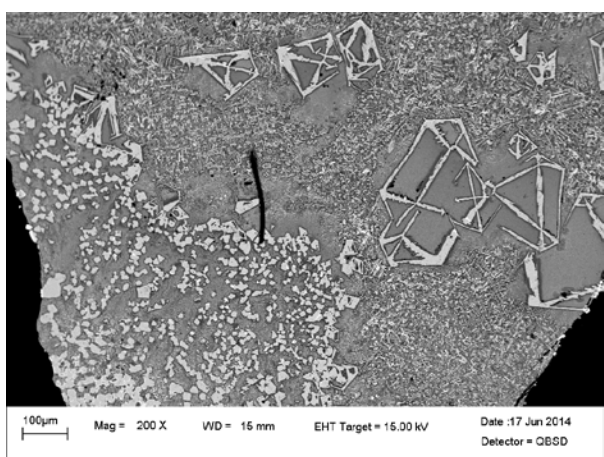
L 6, K 5: 300x suurennos kylmän pinnan kolmannesta analyysikohdasta



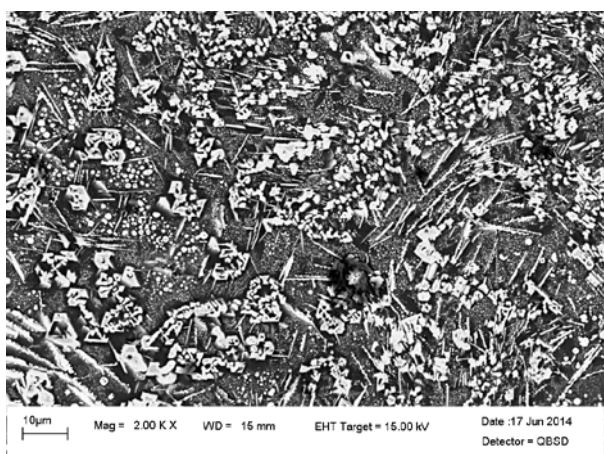
L 6, K 6: 1000x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta



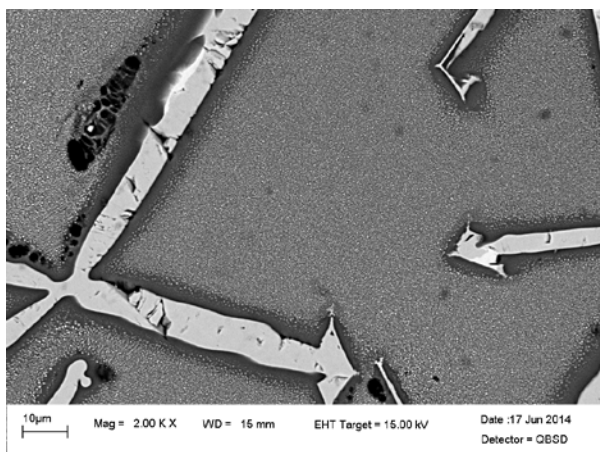
L 6, K 7: 1000x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta



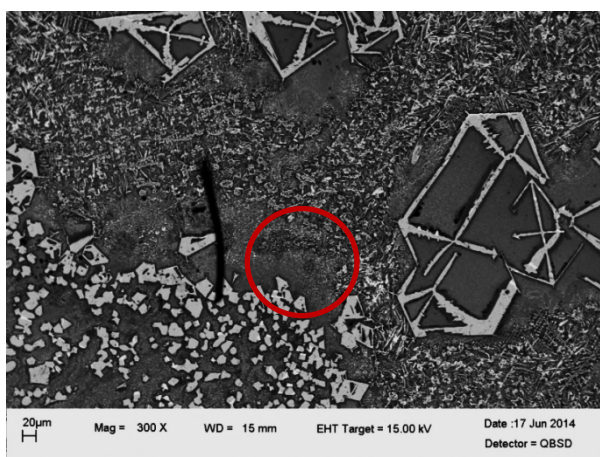
L 6, K 8: 200x suurennos kylmän pinnan viidennestä ja kuudennesta analyysikohdasta



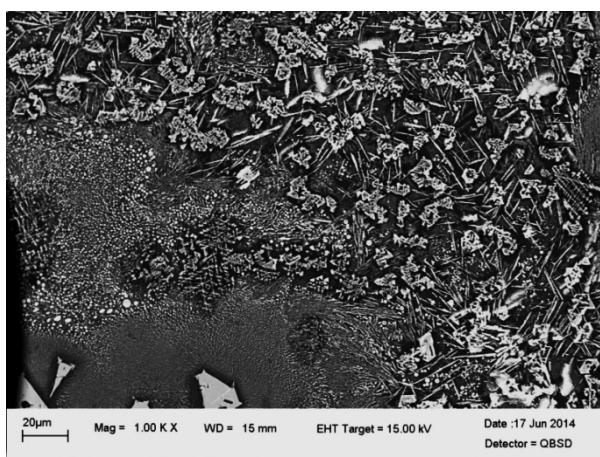
L 6, K 9: Näytteen 2/24h hienoa mikrorakennetta kylmältä pinnalta 2000x suurennoksella



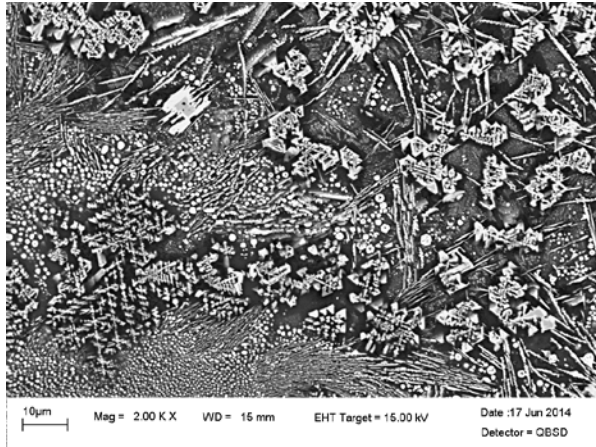
L 6, K 10: Dendriittimäistä mikrorakennetta näytteen 2/24h kylmällä pinnalla 2000x suurennoksella



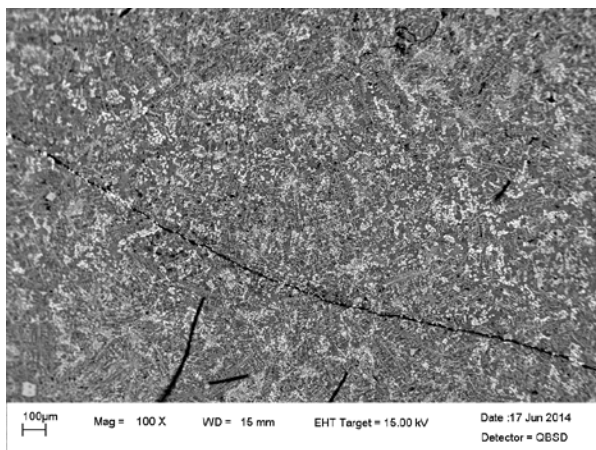
L 6, K 11: 300x suurennos näytteen 2/24h kylmältä pinnalta. Merkityn alueen mikrorakennetta on tarkasteltu tarkemmin kuvissa L6,K12 ja L6,K13



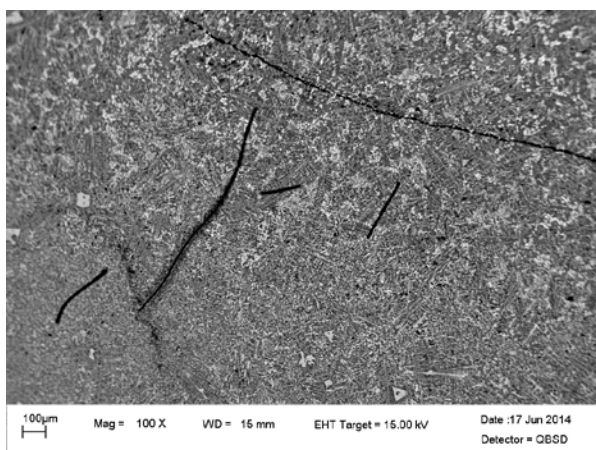
L 6, K 12: L6,K11 merkityn alueen mikrorakennetta 1000x suurennoksella



L 6, K 13: L6,K11 merkityn alueen mikrorakennetta 2000x suurennoksella



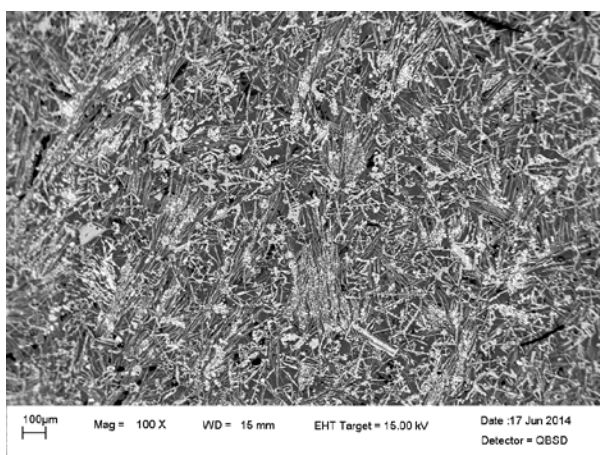
L 6, K 14: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheilta (kylmä puoli), 2. kuvasarja, 100x suurennos



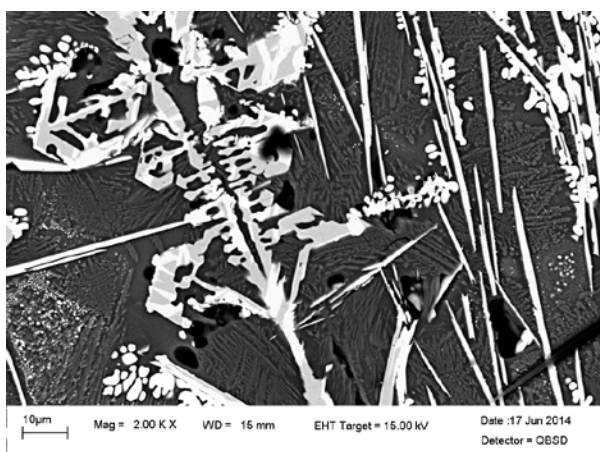
L 6, K 15: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 100x suurennos



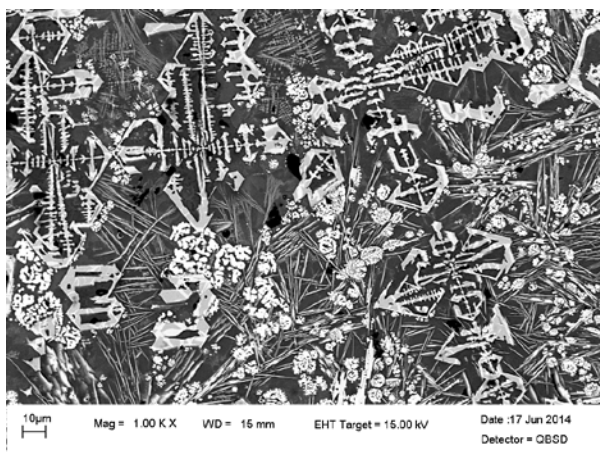
L 6, K 16: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä pinnalta, 2000x suurennos



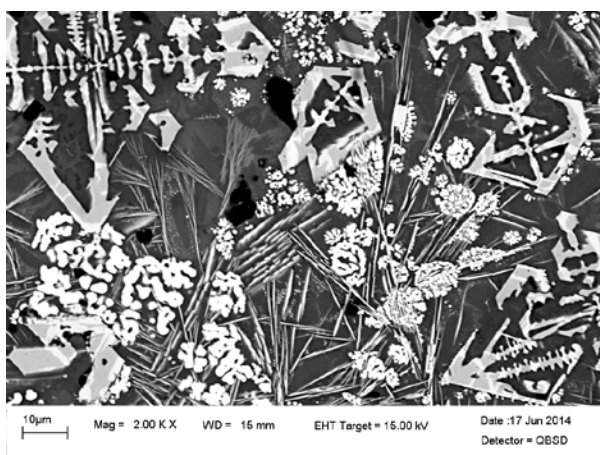
L 6, K 17: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta pinnalta, 100x suurennos



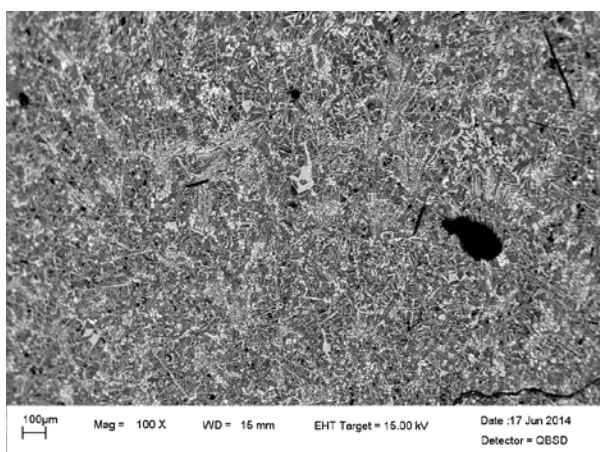
L 6, K 18: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta pinnalta, 2000x suurennos



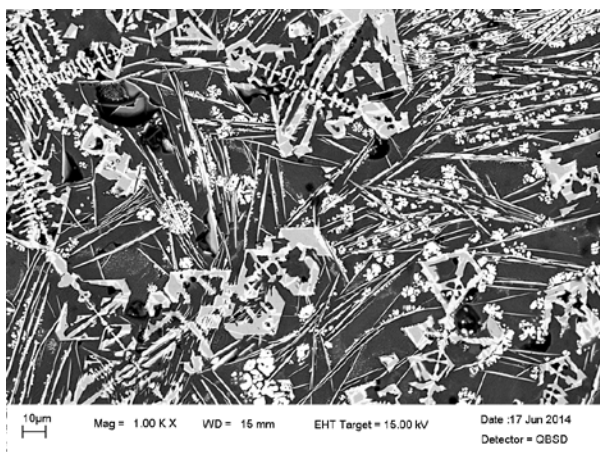
**L 6, K 19: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 2. kuvasarja, 1000x suuren-
rennos**



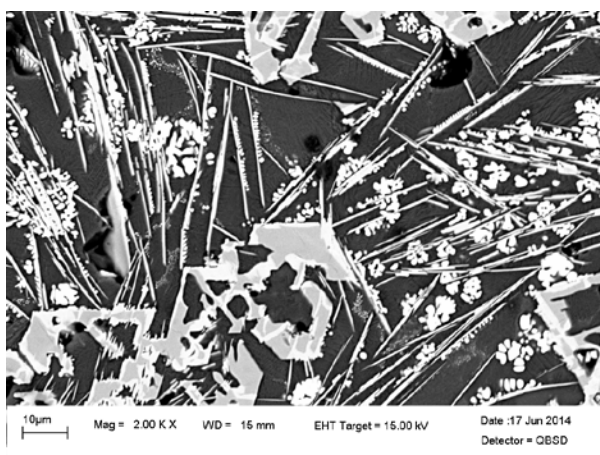
**L 6, K 20: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 2. kuvasarja, 2000x suu-
rennos**



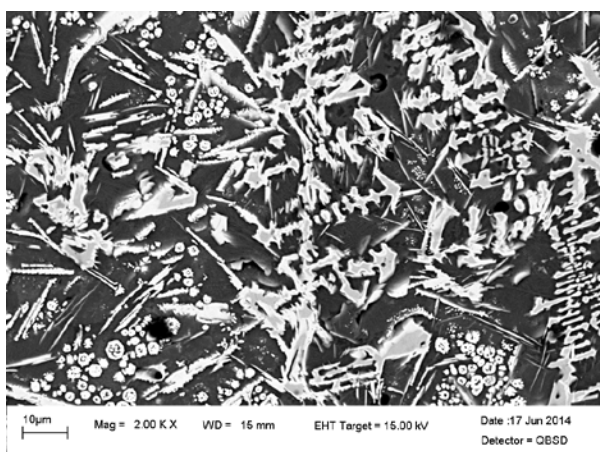
**L 6, K 21: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 3. kuvasarja, 100x suuren-
nos**



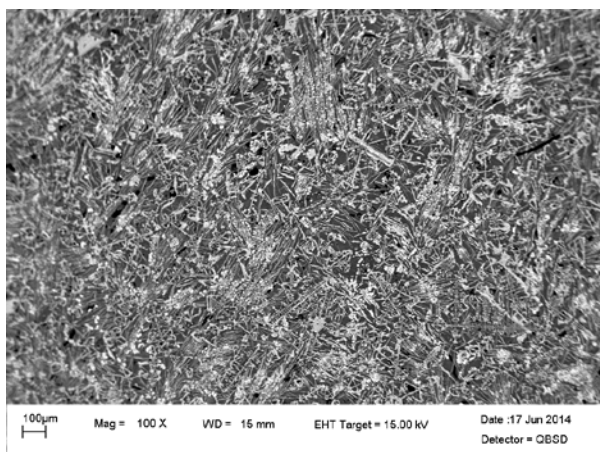
L 6, K 22: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 3. kuvasarja, 2000x suurennos



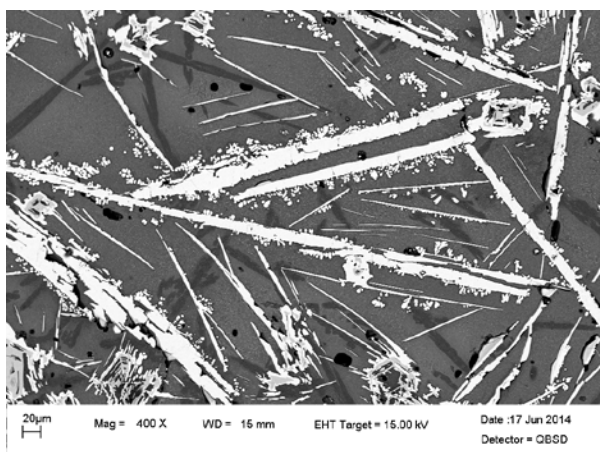
L 6, K 23: Näytteen 2/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 3. kuvasarja, 2000x suurennos



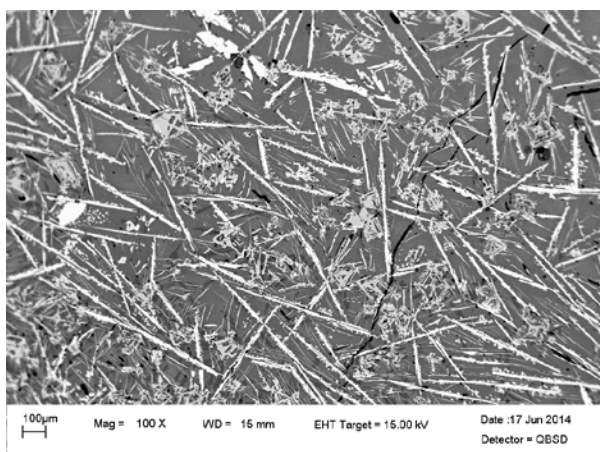
L 6, K 24: 2000x suurennos näytteen 2/24h keskivaiheen ensimmäisestä analyysikohdasta



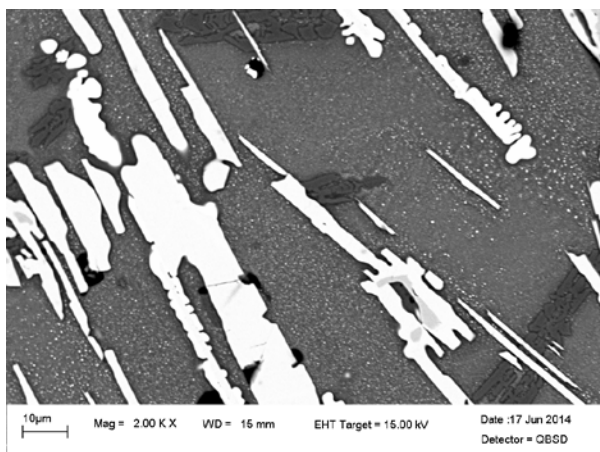
L 6, K 25: 100x suurennos näytteen 2/24h keskivaiheen toisesta analyysikohdasta



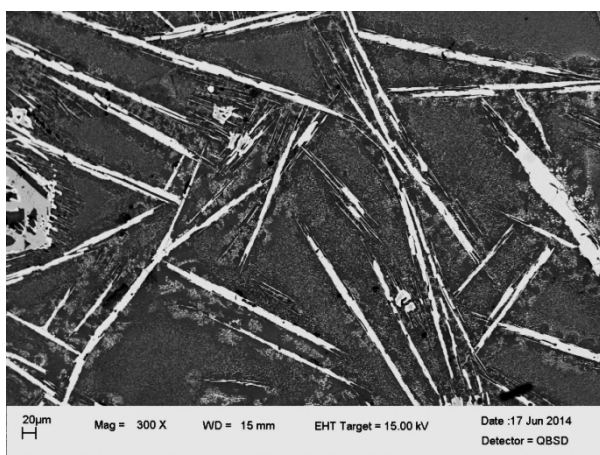
L 6, K 26: 400x suurennos näytteen 2/24h keskivaiheen kolmannesta analyysikohdasta



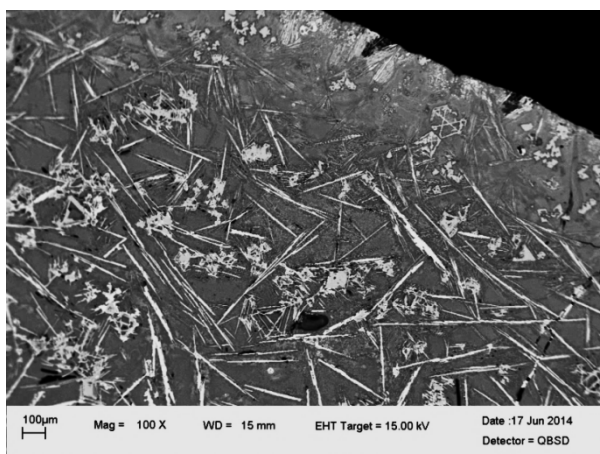
L 6, K 27: Näytteen 2/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kylmästä päästä, 100x suurennos



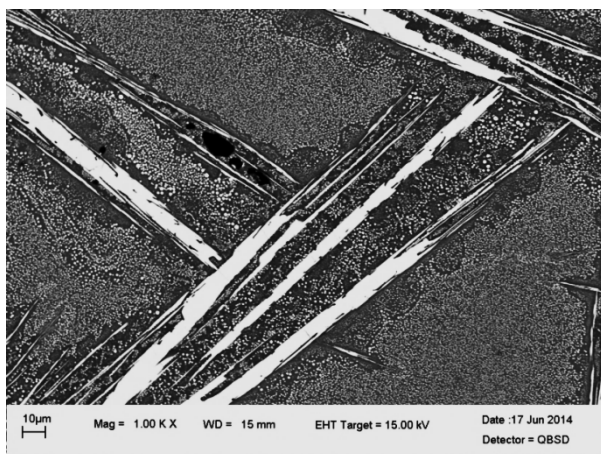
L 6, K 28: Näytteen 2/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kylmästä päästä, 2000x suurennos



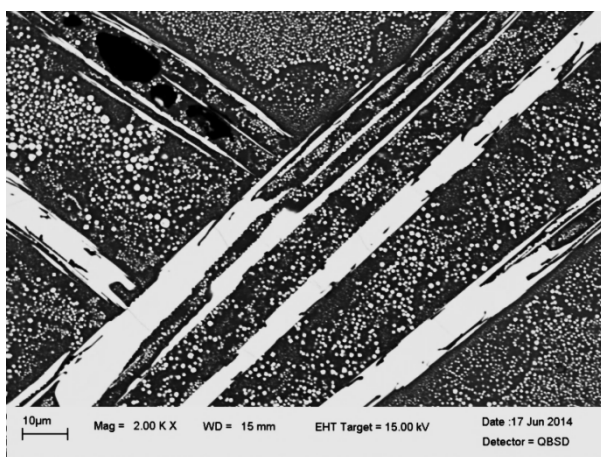
L 6, K 29: 300x suurennos näytteen 2/24h kuuman pinnan analyysikohdasta



L 6, K 30: Näytteen 2/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kuumasta päästä, 100x suurennos



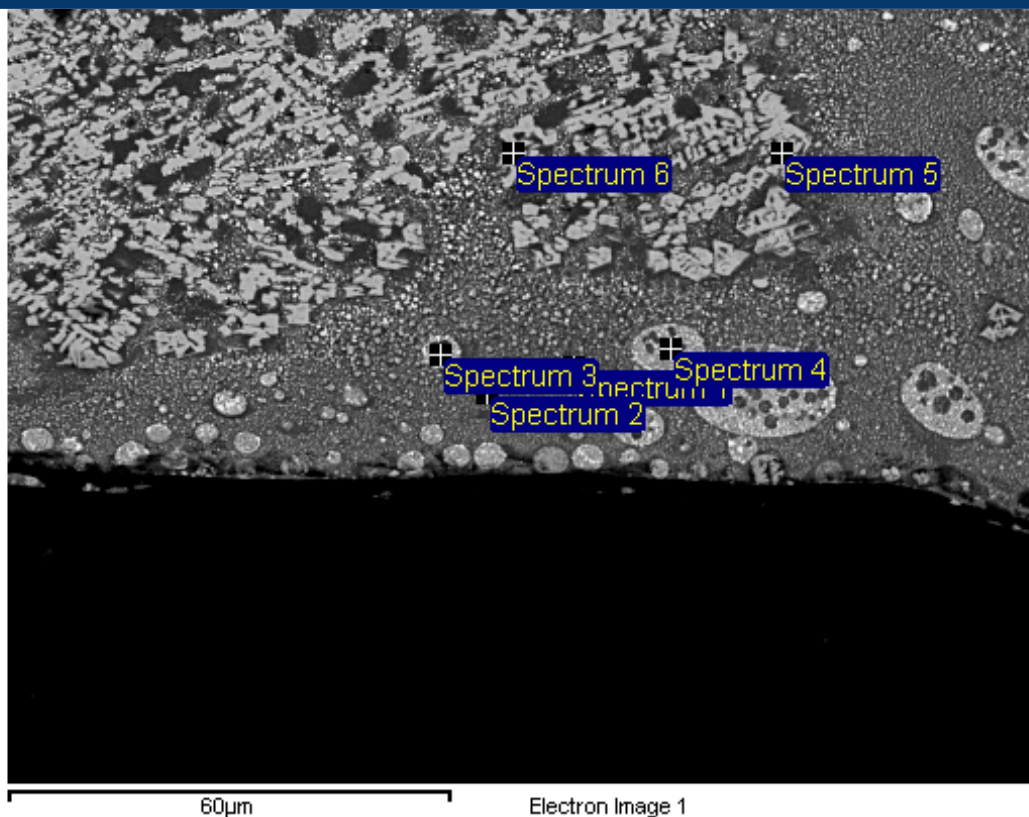
L 6, K 31: Näytteen 2/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kuumasta päästä, 1000x suurennos



L 6, K 32: Näytteen 2/24h mikrorakennetta kuuman pinnan kuumasta päästä, 2000x suurennos

Liite 7: Näyte 2/24h alkuaineanalyysit

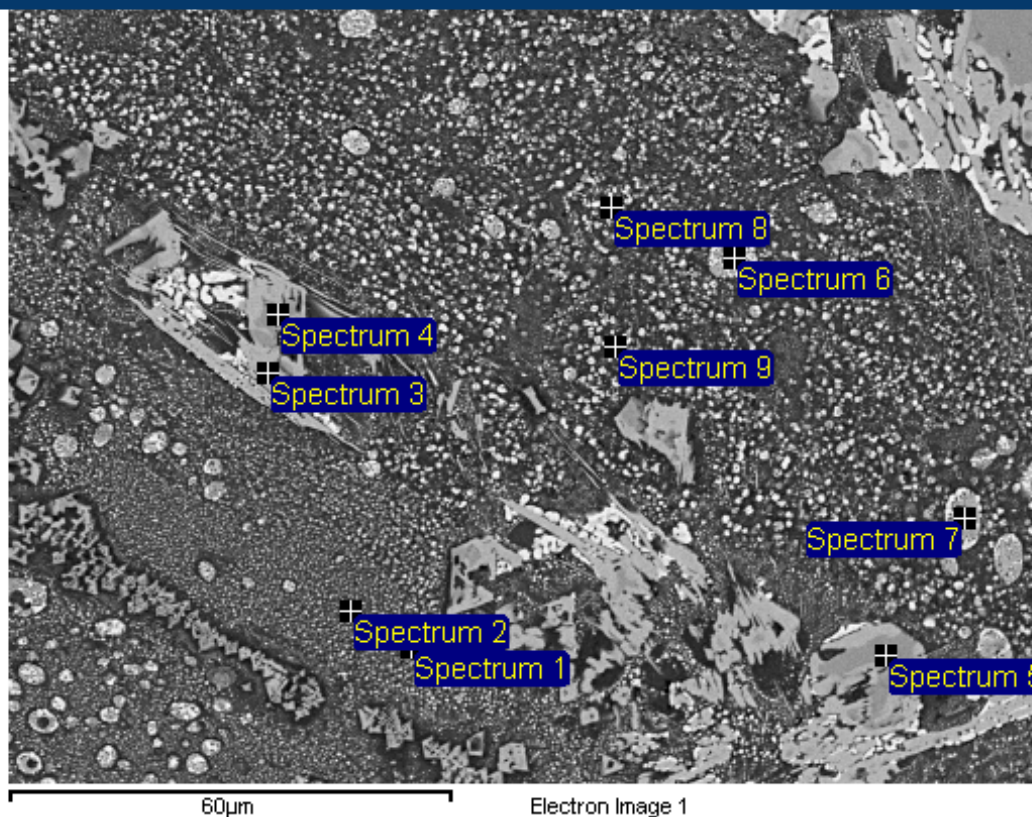
Kylmän pinnan kylmä pää



Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	35.45	1.14	4.45	18.86	3.69	2.63	9.37	19.10	94.69
Spectrum 2	Yes	33.59	1.21	4.29	17.46	3.30	2.52	9.99	32.64	105.01
Spectrum 3	Yes	24.83	0.97	1.14	7.56	1.10	1.85	22.81	45.21	105.47
Spectrum 4	Yes	25.87	1.06	1.87	10.27	1.57	1.89	14.86	48.49	105.88
Spectrum 5	Yes	24.60	1.20	1.29	6.14	0.70	2.71	26.85	39.85	103.34
Spectrum 6	Yes	21.13	0.24	0.67	1.09	0.21	0.35	32.72	47.93	104.35
Mean		27.58	0.97	2.28	10.23	1.76	1.99	19.44	38.87	103.12
Std. deviation		5.64	0.37	1.66	6.84	1.42	0.88	9.53	11.36	
Max.		35.45	1.21	4.45	18.86	3.69	2.71	32.72	48.49	
Min.		21.13	0.24	0.67	1.09	0.21	0.35	9.37	19.10	

All results in weight%

Kylmä pinta 2

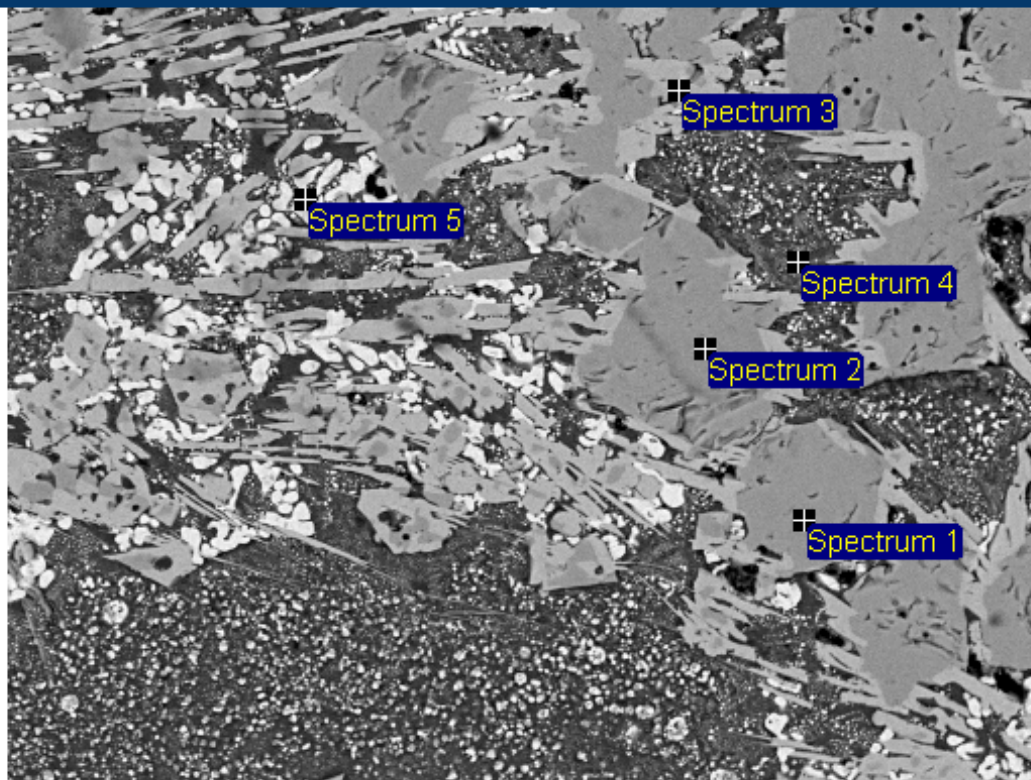


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	32.00	0.75	3.96	17.98	3.66	1.98	7.84	23.44	91.61
Spectrum 2	Yes	33.52	1.01	4.07	18.30	3.53	2.42	9.34	25.53	97.71
Spectrum 3	Yes	20.61	0.22	0.56	0.43		0.19	34.61	48.39	105.01
Spectrum 4	Yes	27.58	1.83	1.24	2.58	0.40	0.14	43.26	15.49	92.51
Spectrum 5	Yes	21.40	1.78	0.75	0.35		0.07	46.64	12.76	83.75
Spectrum 6	Yes	16.41	0.33	0.37	3.27	0.28	0.94	8.29	75.03	104.92
Spectrum 7	Yes	18.90	0.58	0.93	6.58	0.63	1.43	14.63	50.61	94.29
Spectrum 8	Yes	35.31	1.58	4.70	19.82	3.63	4.40	5.94	19.75	95.12
Spectrum 9	Yes	32.56	1.44	4.52	18.95	2.98	4.32	4.90	29.03	98.71
Max.		35.31	1.83	4.70	19.82	3.66	4.40	46.64	75.03	
Min.		16.41	0.22	0.37	0.35	0.28	0.07	4.90	12.76	

All results in weight%

Kylmä pinta 3



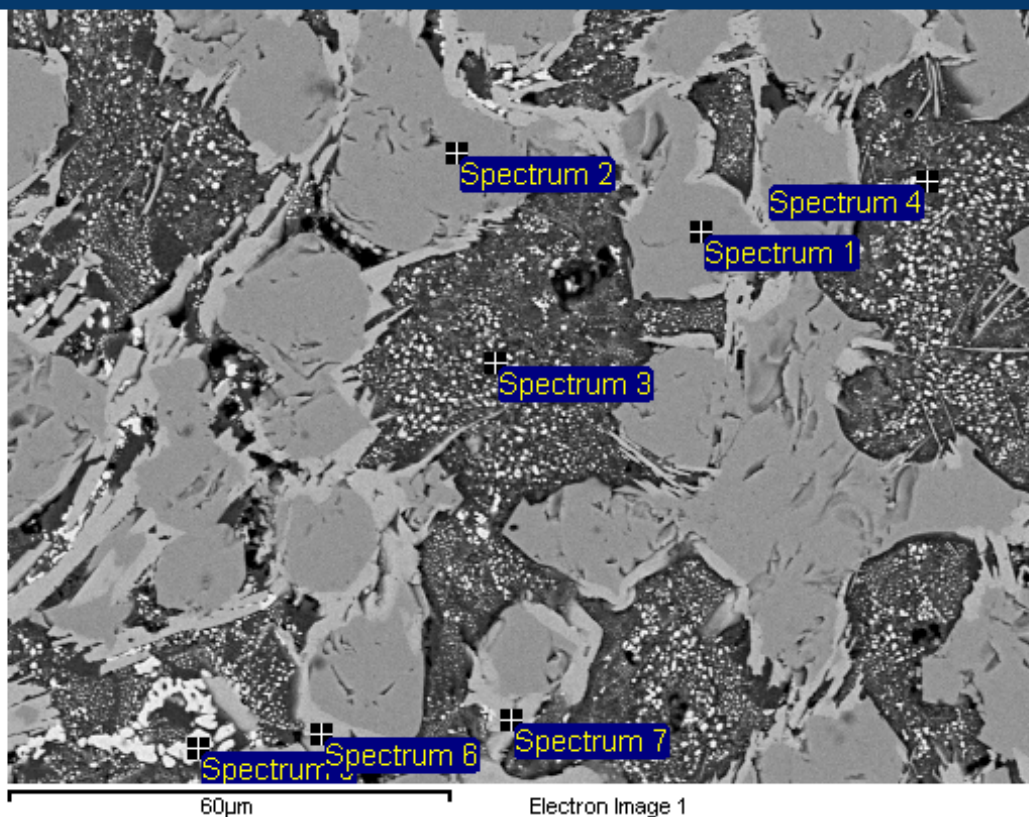
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	26.92	2.26	1.70	0.12			46.01	18.47	95.48
Spectrum 2	Yes	27.04	2.27	1.72	0.14			45.99	18.21	95.37
Spectrum 3	Yes	20.72		0.98	0.18			35.26	49.02	106.16
Spectrum 4	Yes	37.29	1.91	2.89	18.41	2.05	7.02	6.95	16.85	93.38
Spectrum 5	Yes	21.31	0.54	1.09	13.03	1.30	2.02	3.11	43.21	85.59
Max.		37.29	2.27	2.89	18.41	2.05	7.02	46.01	49.02	
Min.		20.72	0.54	0.98	0.12	1.30	2.02	3.11	16.85	

All results in weight%

Kylmä pinta 4

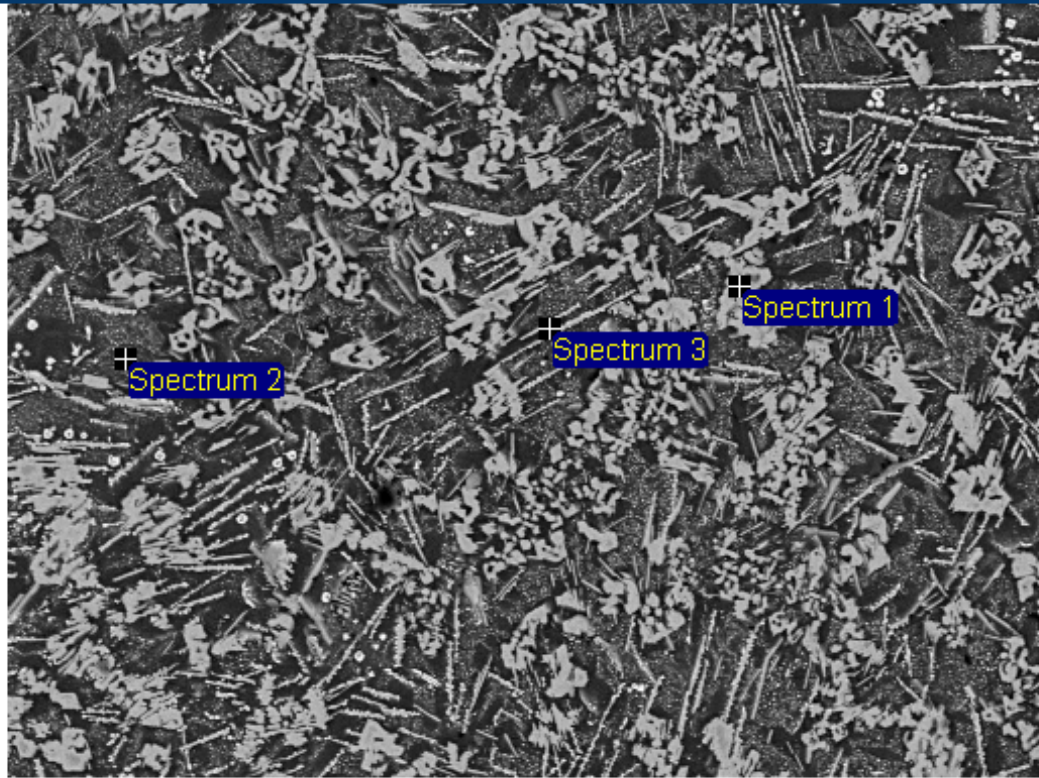


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	26.98	2.21	1.69	0.10			48.01	16.94	95.93
Spectrum 2	Yes	26.90	2.22	1.75	0.11			47.02	17.09	95.09
Spectrum 3	Yes	31.93	2.47	3.33	16.05	1.90	4.74	5.55	43.46	109.44
Spectrum 4	Yes	38.81	2.10	3.76	20.19	2.47	6.67	6.41	17.24	97.66
Spectrum 5	Yes	13.56		0.41	2.27	0.29	0.41	4.28	95.11	116.34
Spectrum 6	Yes	22.12	0.25	0.67	0.75		0.18	35.03	50.16	109.17
Spectrum 7	Yes	16.89	0.14	0.51	0.61	0.08	0.12	34.69	39.84	92.88
Max.		38.81	2.47	3.76	20.19	2.47	6.67	48.01	95.11	
Min.		13.56	0.14	0.41	0.10	0.08	0.12	4.28	16.94	

All results in weight%

Kylmä pinta 5



60µm

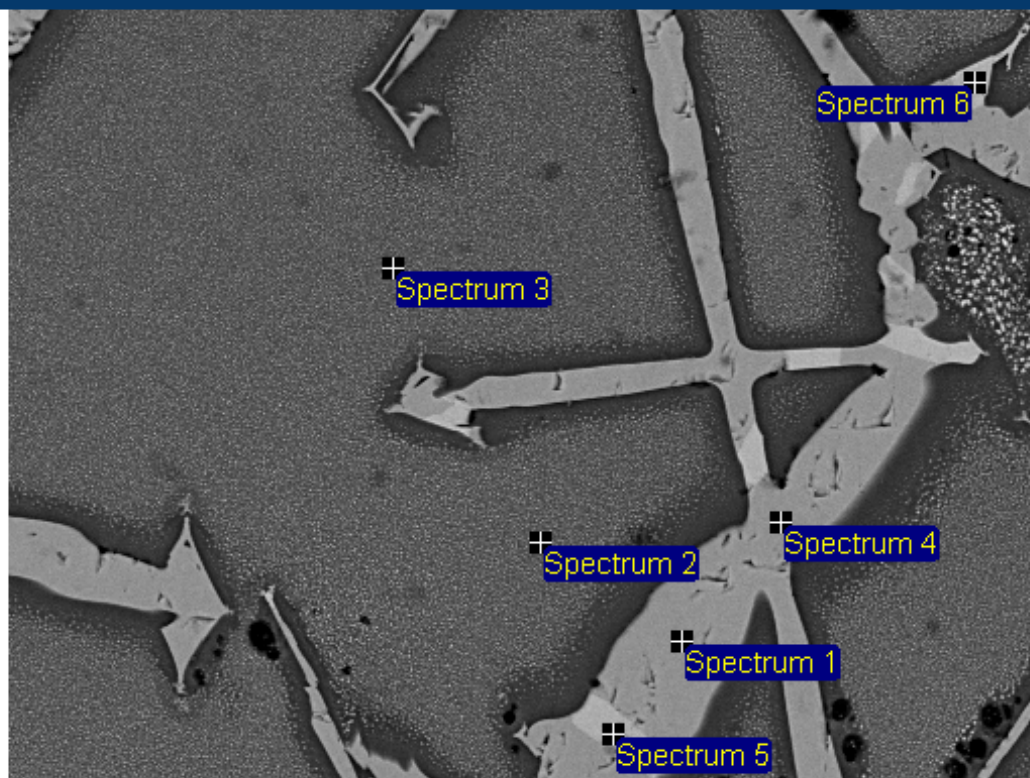
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	23.09	0.74	1.14	5.38	0.86	1.25	25.72	38.98	97.15
Spectrum 2	Yes	34.24	2.06	4.08	20.53	2.82	3.94	3.39	37.65	108.71
Spectrum 3	Yes	33.48	1.77	3.78	18.82	3.14	3.48	6.89	17.69	89.05
Mean		30.27	1.52	3.00	14.91	2.27	2.89	12.00	31.44	98.30
Std. deviation		6.23	0.69	1.62	8.30	1.24	1.44	12.01	11.93	
Max.		34.24	2.06	4.08	20.53	3.14	3.94	25.72	38.98	
Min.		23.09	0.74	1.14	5.38	0.86	1.25	3.39	17.69	

All results in weight%

Kylmä pinta 6



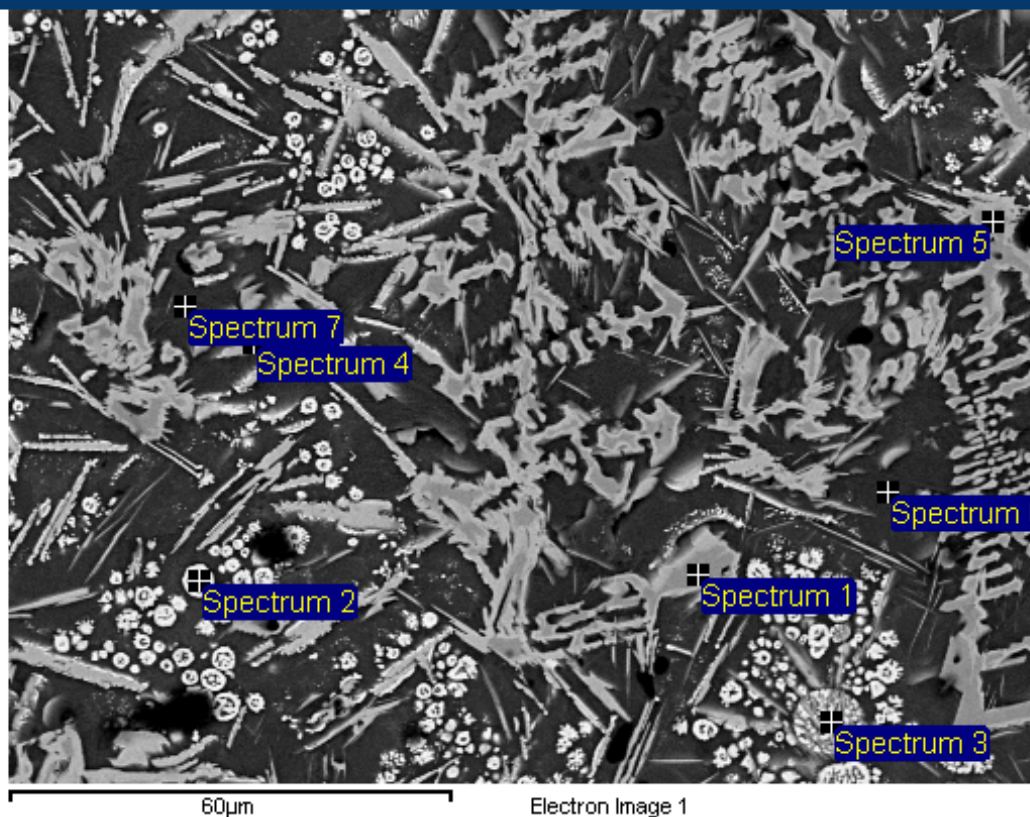
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	27.56	2.29	1.21	0.09			51.72	13.54	96.40
Spectrum 2	Yes	33.57	1.19	3.87	18.15	3.03	2.87	11.44	23.15	97.28
Spectrum 3	Yes	34.36	1.25	4.05	19.05	3.24	3.07	9.86	19.35	94.23
Spectrum 4	Yes	26.90	2.34	1.22	0.09			51.72	13.72	95.98
Spectrum 5	Yes	20.33	0.10	0.89	0.10			35.88	47.49	104.79
Spectrum 6	Yes	20.22	0.13	1.05				36.07	48.10	105.56
Max.		34.36	2.34	4.05	19.05	3.24	3.07	51.72	48.10	
Min.		20.22	0.10	0.89	0.09	3.03	2.87	9.86	13.54	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli

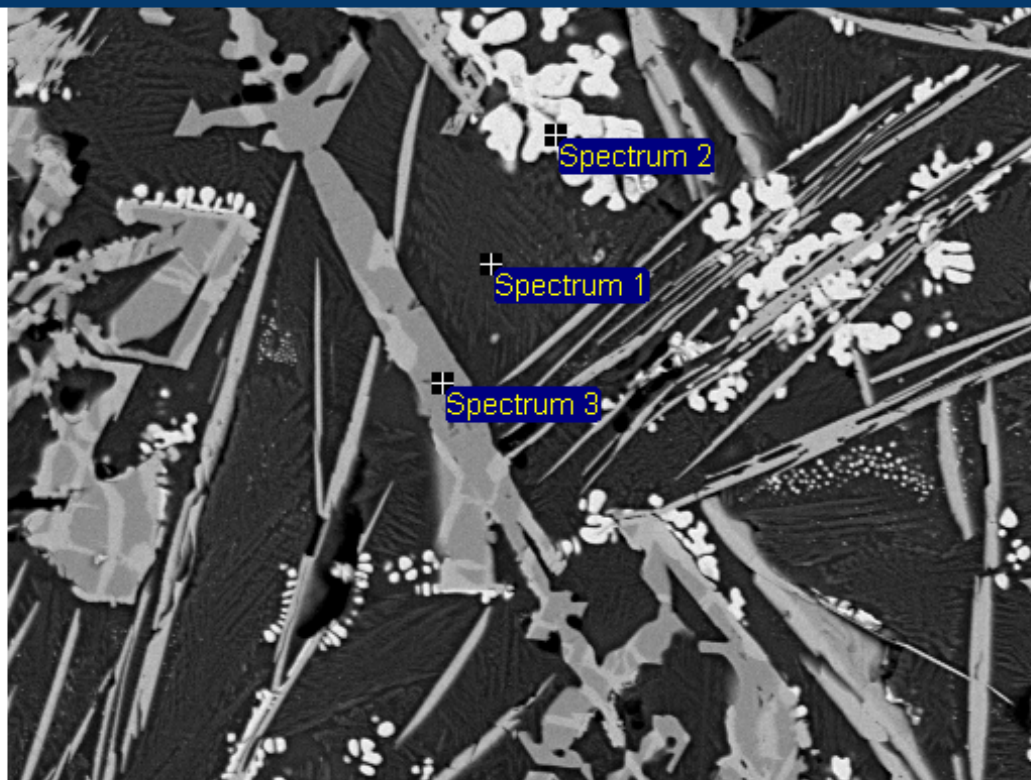


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	27.96	3.07	1.31	1.20	0.34	0.15	51.88	6.21	92.11
Spectrum 2	Yes	22.10	0.59	0.73	4.17	0.38	0.59	17.26	64.39	110.21
Spectrum 3	Yes	22.97	1.31	1.19	10.85	0.97	1.87	17.29	36.86	93.31
Spectrum 4	Yes	20.29	0.11	1.08	0.09		0.07	36.12	48.18	105.94
Spectrum 5	Yes	26.39	3.00	1.16	0.09		0.07	54.50	5.91	91.10
Spectrum 6	Yes	43.41	4.20	4.94	25.27	2.30	9.37	5.41	1.07	95.97
Spectrum 7	Yes	46.14	3.92	5.02	25.44	2.56	8.83	5.84	1.63	99.38
Max.		46.14	4.20	5.02	25.44	2.56	9.37	54.50	64.39	
Min.		20.29	0.11	0.73	0.09	0.34	0.07	5.41	1.07	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli

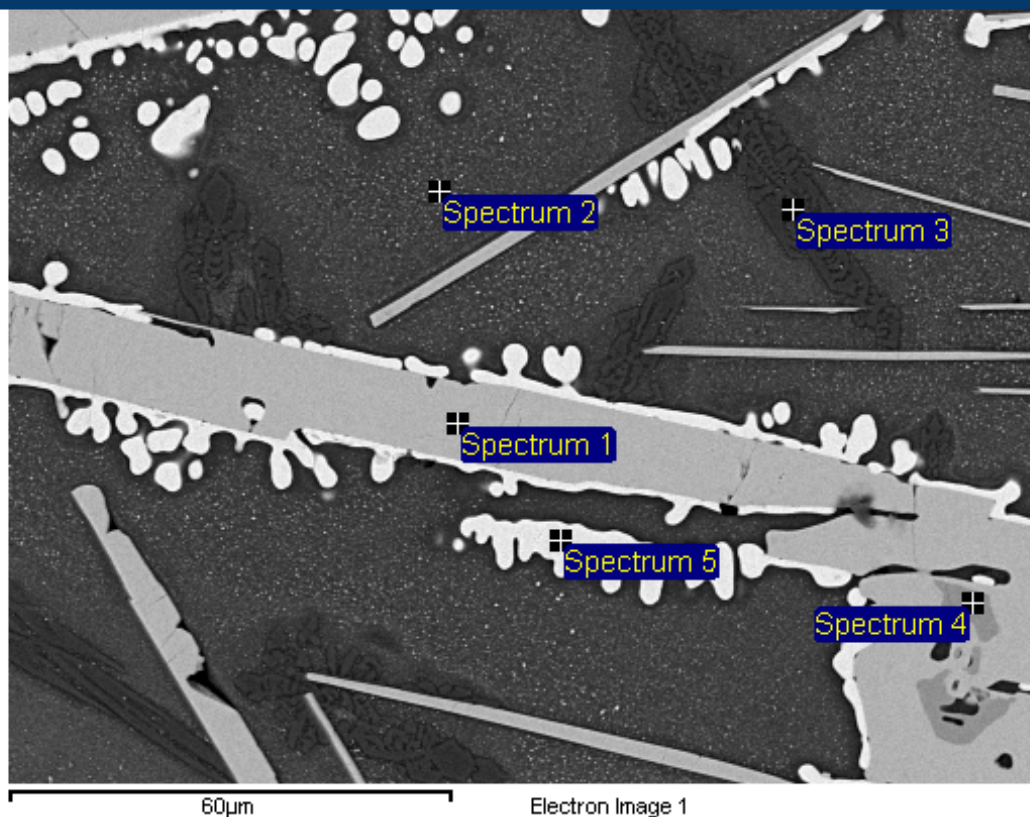


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	45.64	4.01	4.82	24.38	2.42	9.43	7.20	1.96	99.85
Spectrum 2	Yes	10.20			0.06			1.50	86.71	98.47
Spectrum 3	Yes	28.68	3.06	1.15				57.93	3.30	94.11
Max.		45.64	4.01	4.82	24.38	2.42	9.43	57.93	86.71	
Min.		10.20	3.06	1.15	0.06	2.42	9.43	1.50	1.96	

All results in weight%

Kuuman pinnan kylmä puoli



Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	21.88	0.24	0.71				35.28	48.66	106.77
Spectrum 2	Yes	42.43	1.90	4.75	24.12	3.38	3.74	6.87	12.07	99.26
Spectrum 3	Yes	44.30	6.89	3.09	23.63	1.16	11.63	5.62	2.91	99.22
Spectrum 4	Yes	29.28	2.89	1.23	0.07			58.08	4.72	96.27
Spectrum 5	Yes	11.75						2.24	93.57	107.56
Max.		44.30	6.89	4.75	24.12	3.38	11.63	58.08	93.57	
Min.		11.75	0.24	0.71	0.07	1.16	3.74	2.24	2.91	

All results in weight%

Kuuman pinnan kuuma puoli



60µm

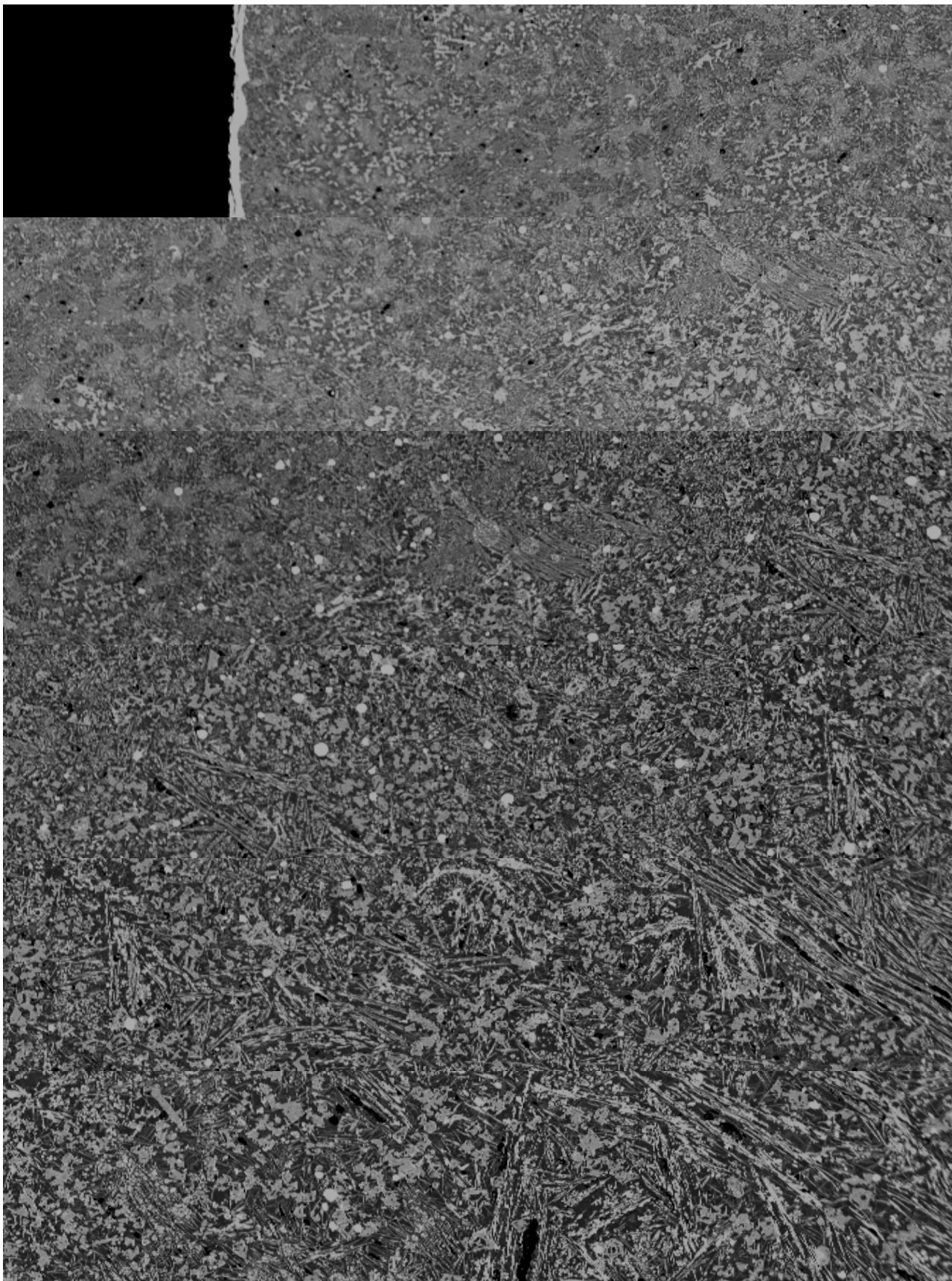
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

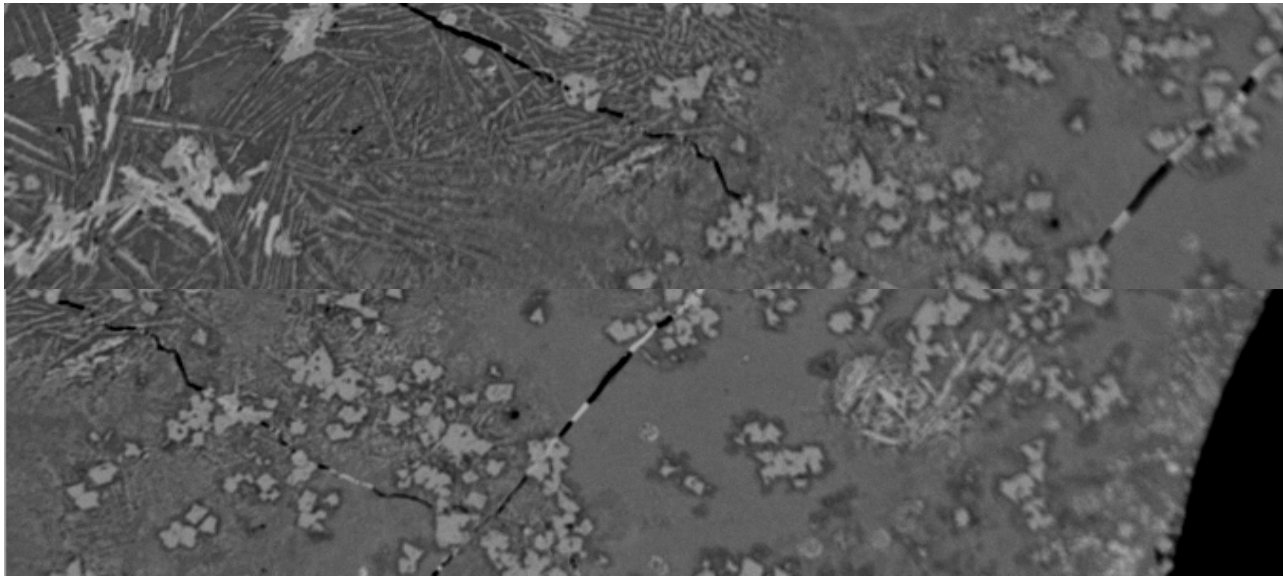
Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	21.71	0.27	0.67				34.88	48.17	105.70
Spectrum 2	Yes	36.94	1.74	4.05	19.87	3.23	3.50	7.49	20.94	97.76
Spectrum 3	Yes	37.06	1.93	4.08	20.14	3.04	3.52	8.75	20.03	98.55
Spectrum 4	Yes	40.94	2.64	4.13	20.70	2.79	4.89	10.62	14.25	100.96
Max.		40.94	2.64	4.13	20.70	3.23	4.89	34.88	48.17	
Min.		21.71	0.27	0.67	19.87	2.79	3.50	7.49	14.25	

All results in weight%

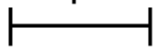
Liite 8: Näyte 3/24h panoraama







200μm

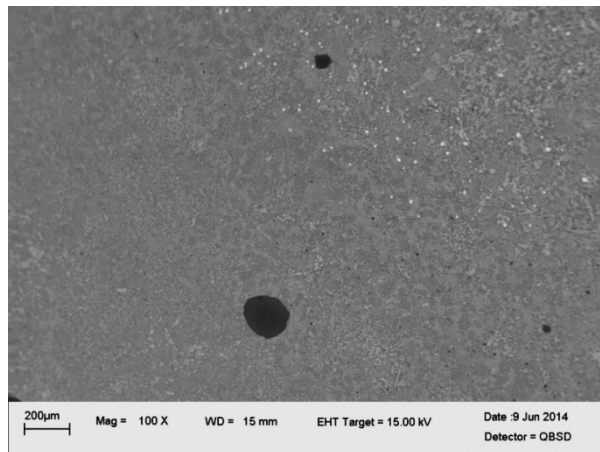


Mag = 100 X

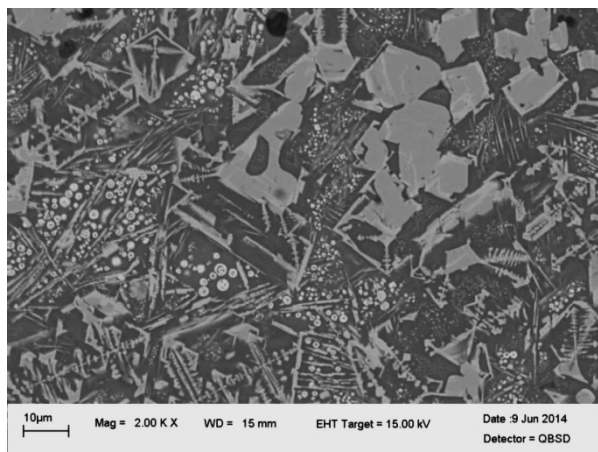
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

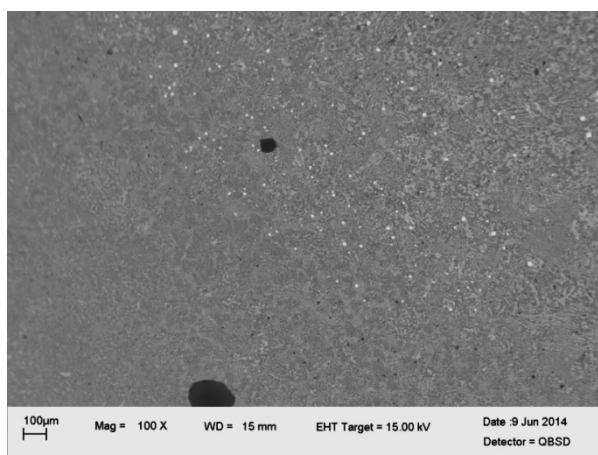
Liite 9: Näyte 3/24h lisäkuvat



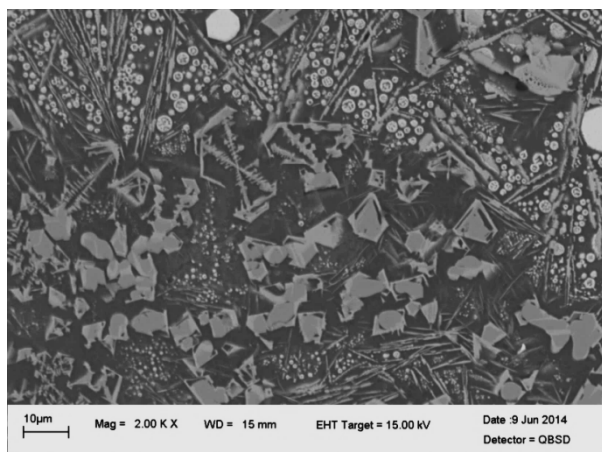
L 9, K 1: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kylmältä reunalta, 100x suurennos



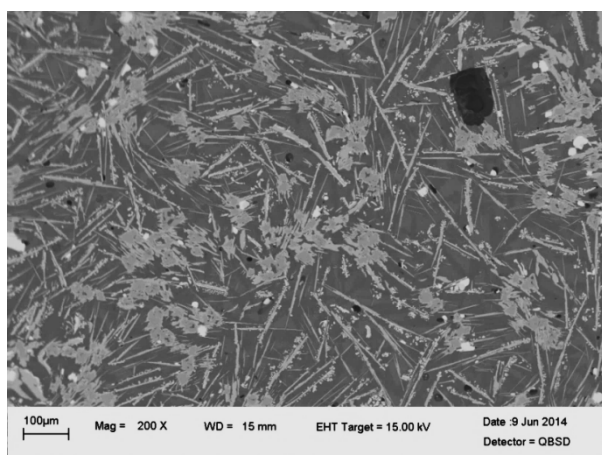
L 9, K 2: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kylmältä reunalta, 2000x suurennos



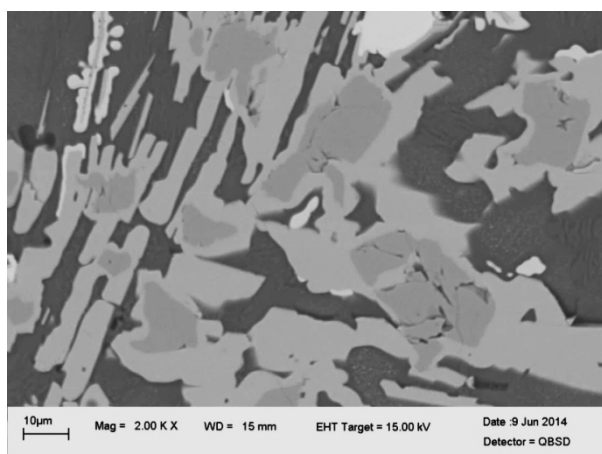
L 9, K 3: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kylmän pinnan ja keskivaiheen rajapinnalta, 100x suurennos



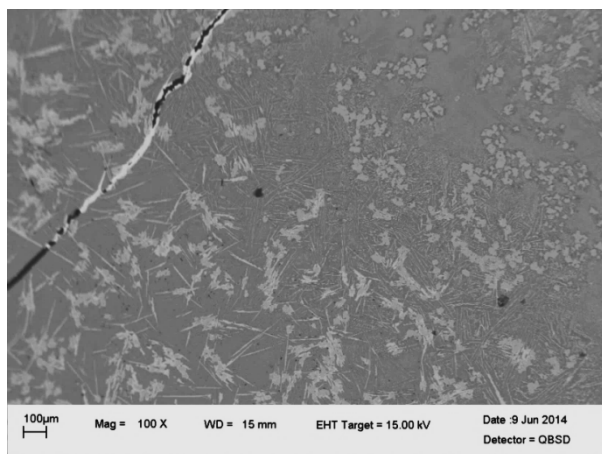
L 9, K 4: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kylmän pinnan ja keskivaiheen rajapinnalta, 2000x suurennos



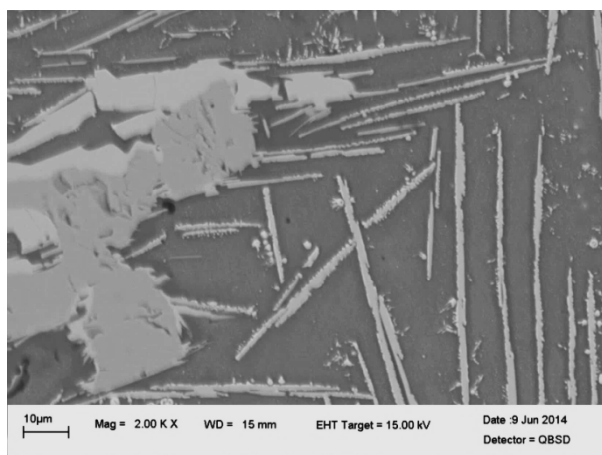
L 9, K 5: Näytteen 3/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 200x suurennos



L 9, K 6: Näytteen 3/24h mikrorakennetta keskivaiheilta, 2000x suurennos



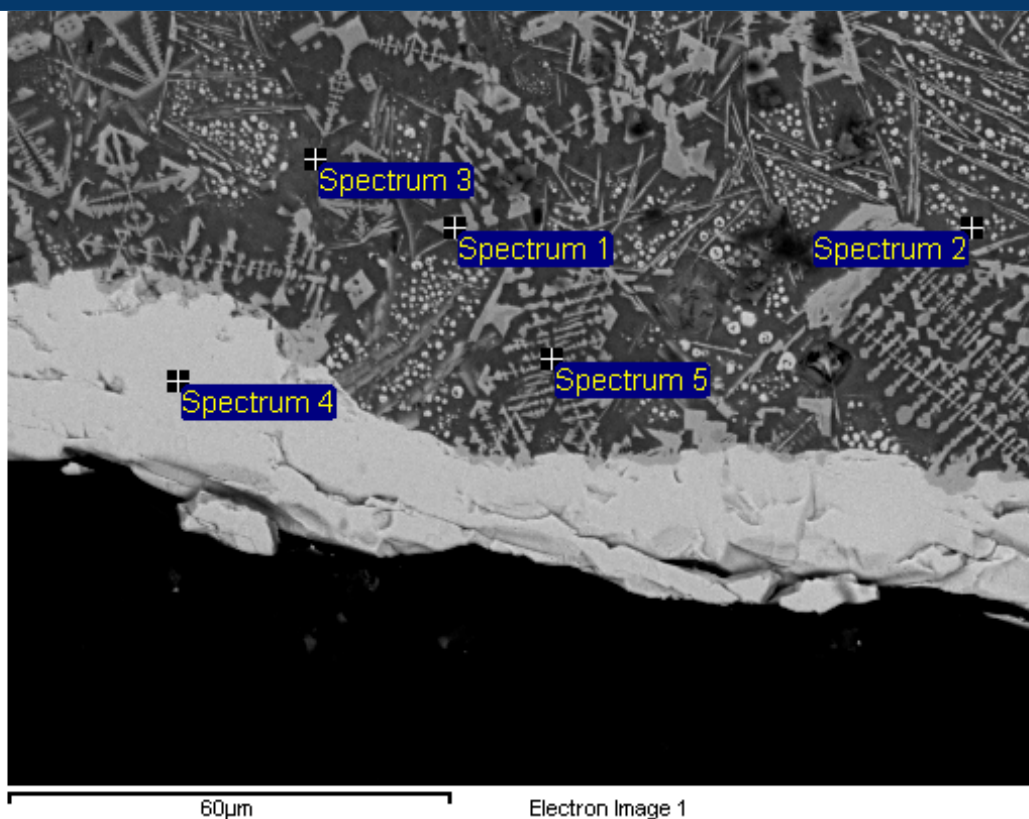
L 9, K 7: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 100x suurennos



L 9, K 8: Näytteen 3/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 10: Näyte 3/24h alkuaineanalyysit

Kylmän pinnan kylmä puoli



Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	41.21	1.90	3.89	19.49	3.34	4.41	18.30	3.35	95.89
Spectrum 2	Yes	32.98	1.21	2.93	14.67	2.73	2.79	17.86	19.24	94.41
Spectrum 3	Yes	30.90	0.80	3.15	15.74	2.95	2.06	7.03	39.05	101.68
Spectrum 4	Yes	11.70			0.07			0.32	90.06	102.16
Spectrum 5	Yes	33.10	1.26	3.61	17.20	3.25	3.41	6.34	29.75	97.93
Max.		41.21	1.90	3.89	19.49	3.34	4.41	18.30	90.06	
Min.		11.70	0.80	2.93	0.07	2.73	2.06	0.32	3.35	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli



60µm

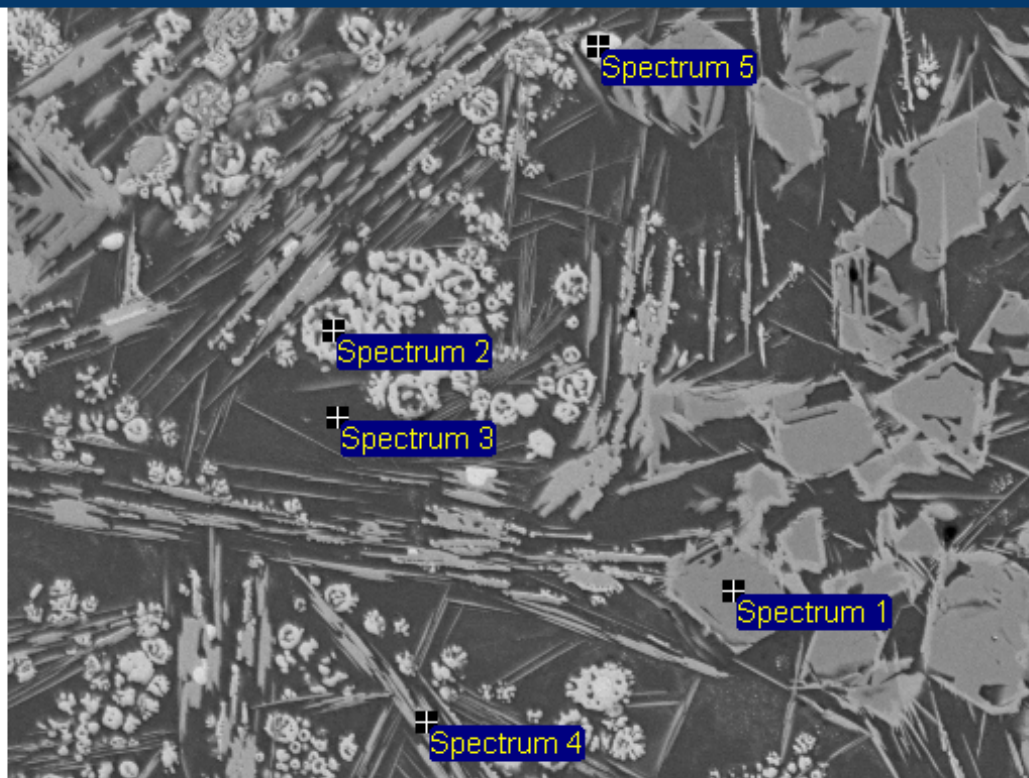
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	27.69	1.82	1.25	0.09		0.07	53.63	6.62	91.18
Spectrum 2	Yes	22.91	0.94	0.98	3.11	0.26	0.87	33.25	39.64	101.96
Spectrum 3	Yes	41.92	2.22	4.73	23.40	2.77	6.18	4.87	6.93	93.03
Spectrum 4	Yes	31.67	0.84	3.16	14.17	1.99	2.19	16.17	25.98	96.17
Spectrum 5	Yes	39.11	1.46	4.51	20.50	3.09	3.39	11.12	5.27	88.44
Max.		41.92	2.22	4.73	23.40	3.09	6.18	53.63	39.64	
Min.		22.91	0.84	0.98	0.09	0.26	0.07	4.87	5.27	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



60µm

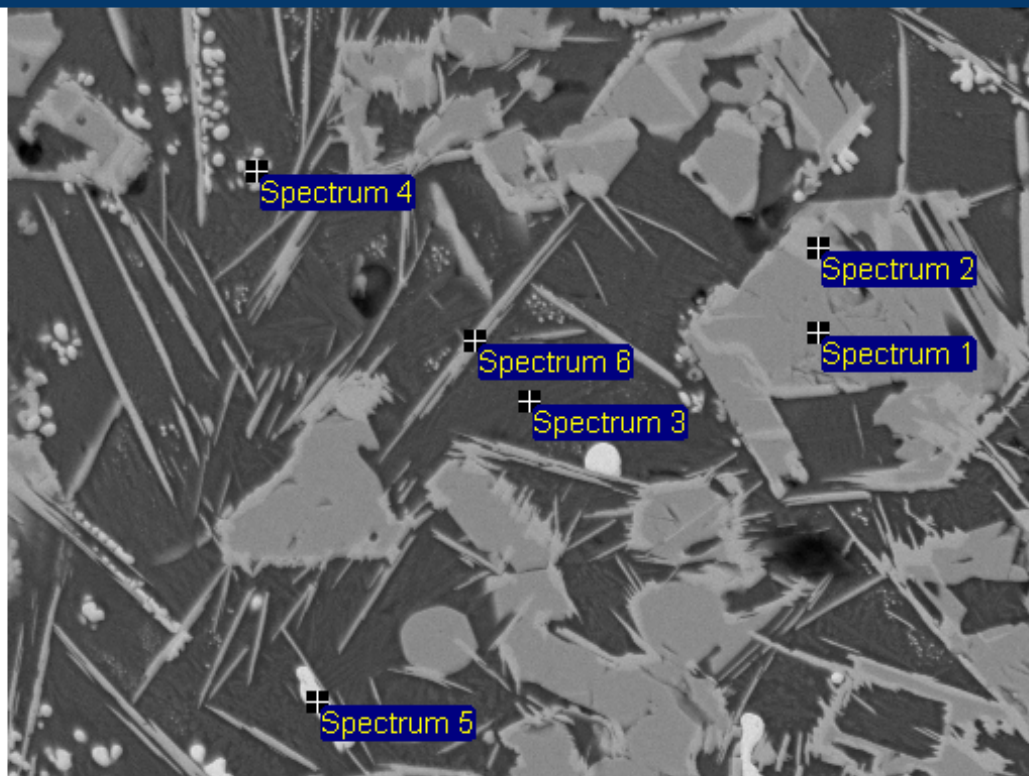
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	27.45	2.29	1.33	0.07			55.12	2.16	88.43
Spectrum 2	Yes	16.10	0.59	0.85	5.76	0.77	1.60	2.75	67.58	96.01
Spectrum 3	Yes	42.33	3.58	4.45	22.41	2.00	9.38	7.60	1.98	93.73
Spectrum 4	Yes	26.16	0.39	2.23	9.66	1.65	0.96	22.85	21.58	85.48
Spectrum 5	Yes	0.64						2.48	98.54	101.66
Max.		42.33	3.58	4.45	22.41	2.00	9.38	55.12	98.54	
Min.		0.64	0.39	0.85	0.07	0.77	0.96	2.48	1.98	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



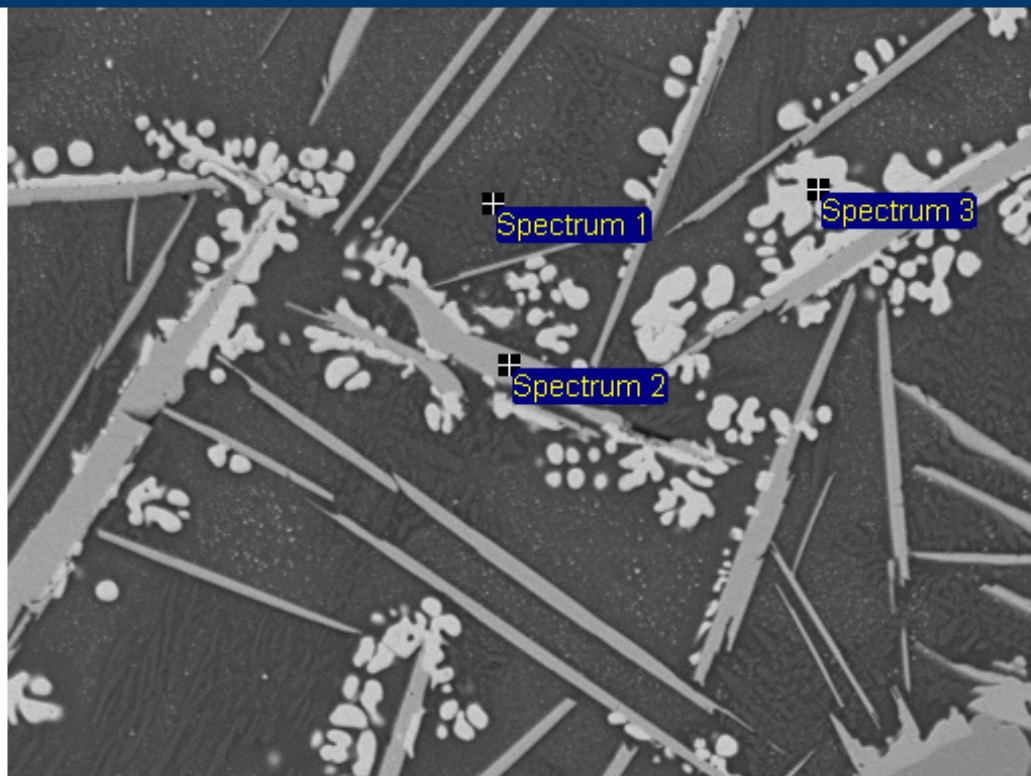
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	27.11	2.33	1.46				54.78	2.71	88.38
Spectrum 2	Yes	19.96	0.09	0.99	0.36	0.15	0.07	33.79	43.98	99.39
Spectrum 3	Yes	43.36	3.52	4.70	24.44	2.67	8.28	4.11	1.92	93.00
Spectrum 4	Yes	41.60	3.11	4.48	22.74	2.88	6.71	4.62	8.74	94.89
Spectrum 5	Yes	10.44		1.11	4.51	1.05	0.22	8.98	73.23	99.54
Spectrum 6	Yes	35.22	0.45	4.34	18.55	2.94	1.13	14.15	15.85	92.63
Max.		43.36	3.52	4.70	24.44	2.94	8.28	54.78	73.23	
Min.		10.44	0.09	0.99	0.36	0.15	0.07	4.11	1.92	

All results in weight%

Kuuman pinnan kylmä puoli



60µm

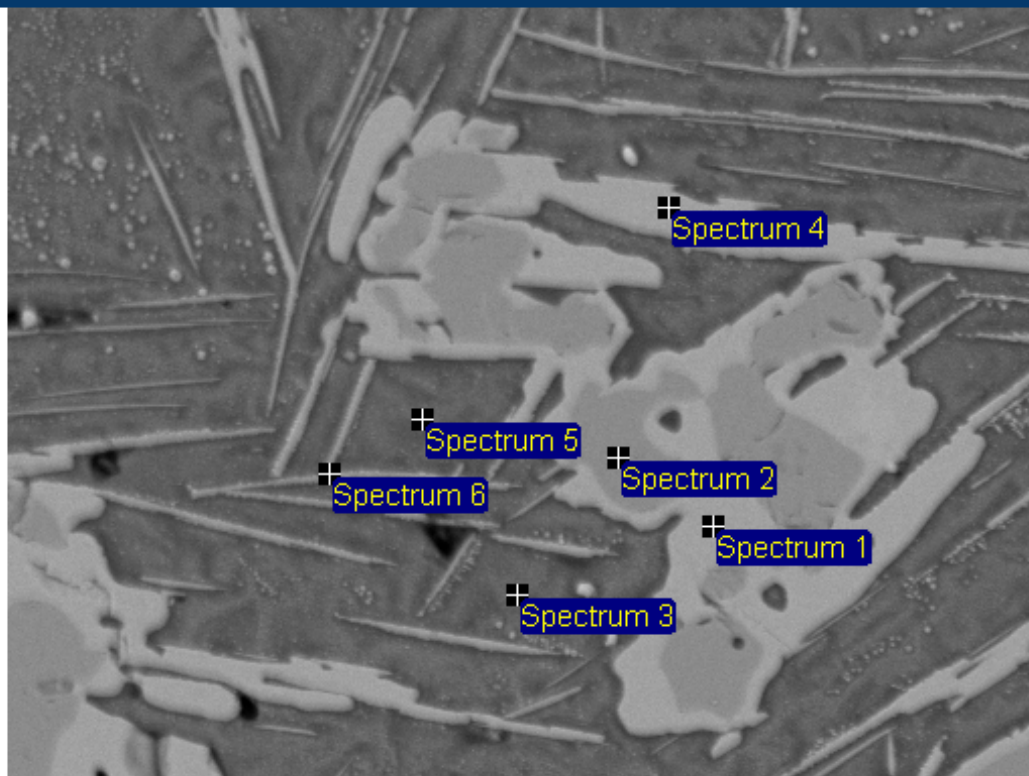
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	41.58	3.88	4.22	23.02	2.57	7.76	4.32	4.42	91.78
Spectrum 2	Yes	19.60	0.23	0.61	0.09	0.03	0.08	31.83	44.56	97.04
Spectrum 3	Yes	9.29		0.23	1.09	0.19	0.08	1.33	76.73	88.93
Max.		41.58	3.88	4.22	23.02	2.57	7.76	31.83	76.73	
Min.		9.29	0.23	0.23	0.09	0.03	0.08	1.33	4.42	

All results in weight%

Kuuman pinnan kuuma puoli



60µm

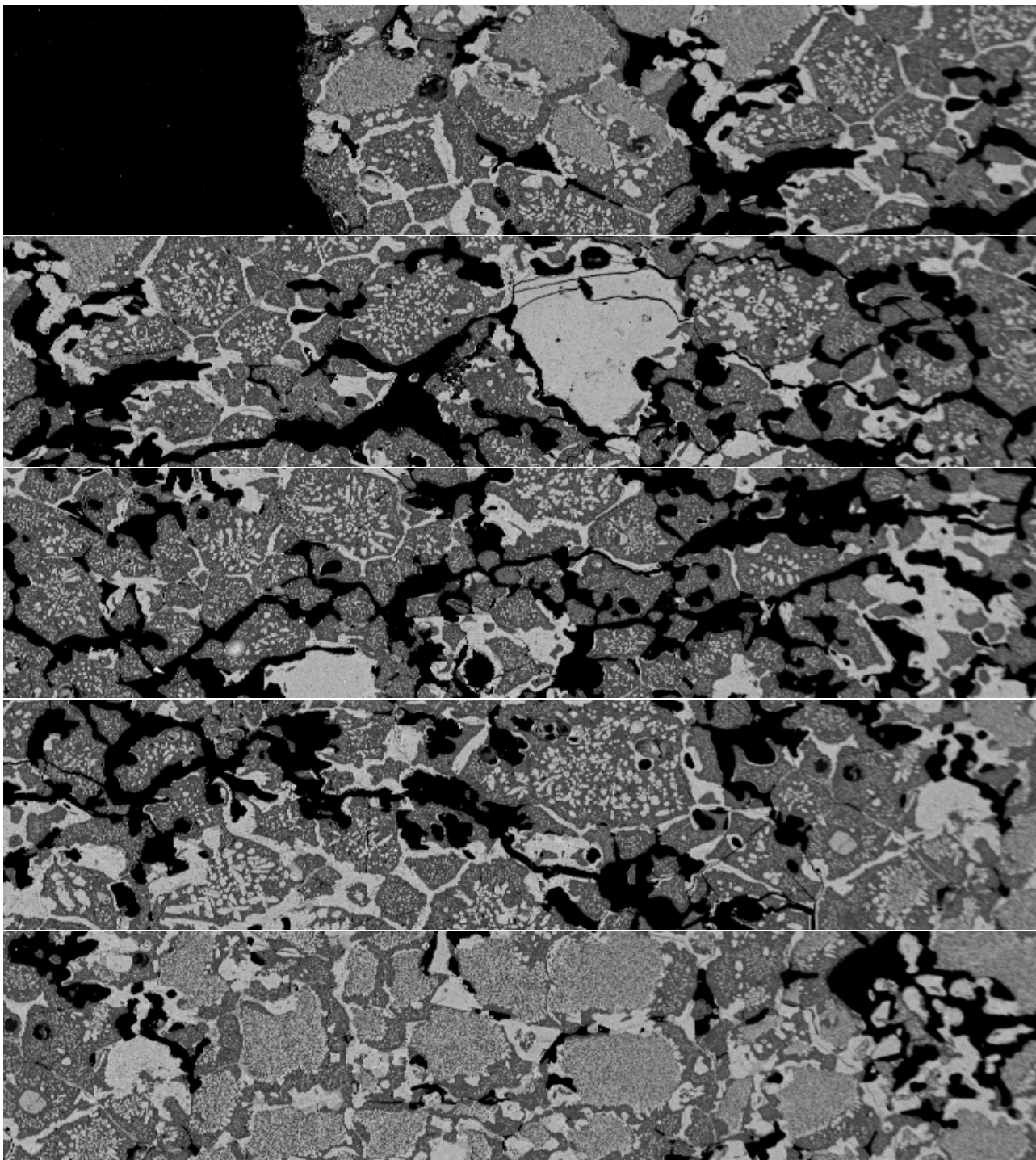
Electron Image 1

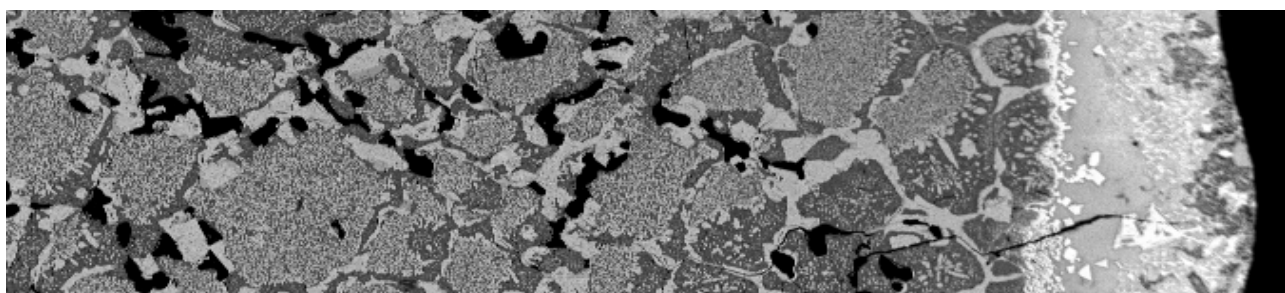
Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	19.33	0.17	0.60	0.07	0.01	0.04	33.87	44.73	98.82
Spectrum 2	Yes	26.49	2.43	1.38	0.06	0.03	0.04	52.64	5.99	89.06
Spectrum 3	Yes	35.32	1.96	3.97	20.18	3.03	3.63	4.95	21.34	94.38
Spectrum 4	Yes	19.69	0.16	0.75	0.05	0.03	0.02	33.49	44.56	98.74
Spectrum 5	Yes	33.70	1.80	3.82	19.35	2.94	3.21	4.95	24.92	94.68
Spectrum 6	Yes	29.44	1.40	2.96	13.92	2.35	2.79	11.88	21.59	86.32
Mean		27.33	1.32	2.25	8.94	1.40	1.62	23.63	27.19	93.67
Std. deviation		6.81	0.95	1.53	9.96	1.52	1.76	19.39	15.03	
Max.		35.32	2.43	3.97	20.18	3.03	3.63	52.64	44.73	
Min.		19.33	0.16	0.60	0.05	0.01	0.02	4.95	5.99	

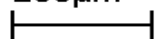
All results in weight%

Liite 11: Näyte 4/24h panoraama





200µm

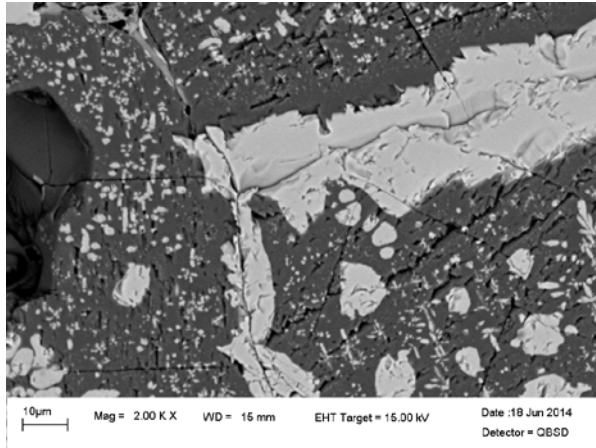


Mag = 100 X

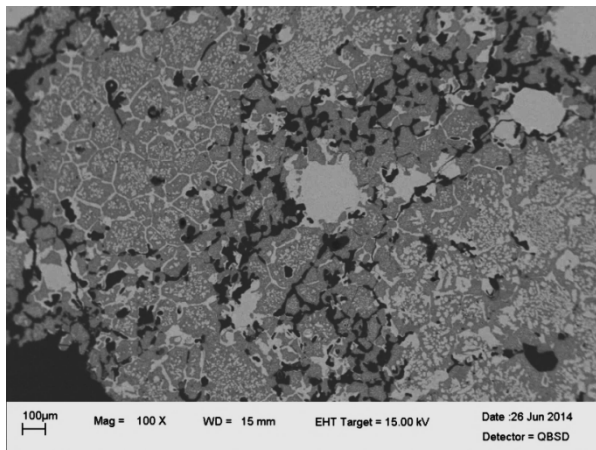
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

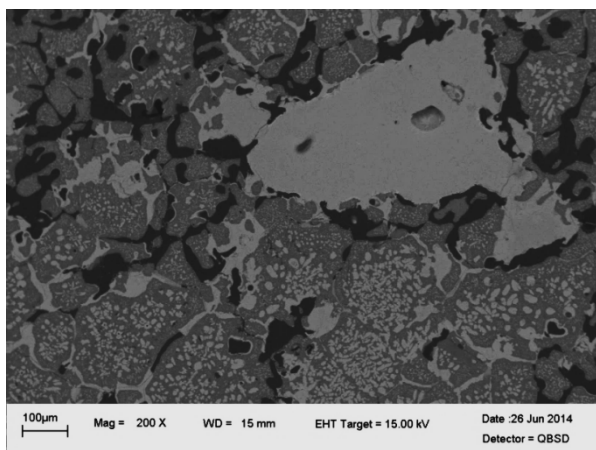
Liite 12: Näyte 4/24h lisäkuvat



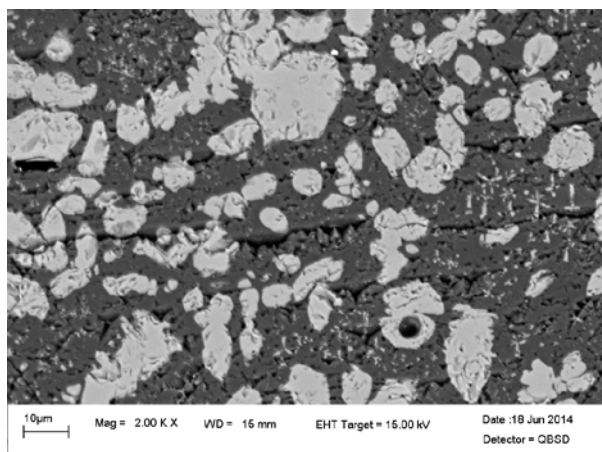
L 12, K 1: Näytteen 4/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 2000x suurennos



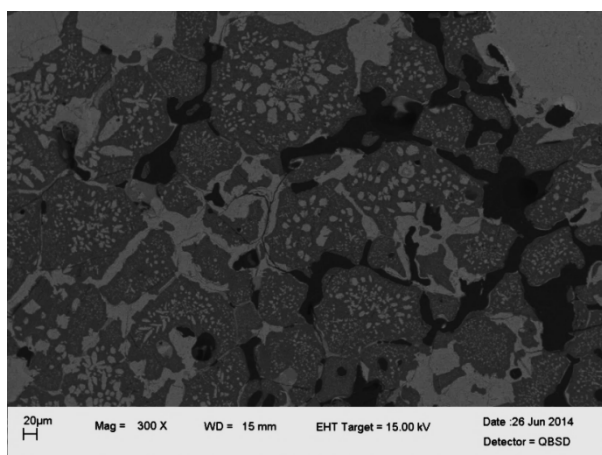
L 12, K 2: Näytteen 4/24h mikrorakennetta kylmältä reunalta, 100x suurennos



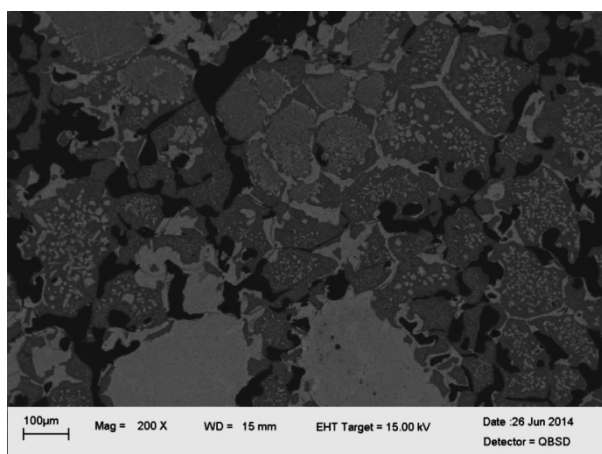
L 12, K 3: Näytteen 4/24h mikrorakennetta kylmältä pinnalta, 200x suurennos



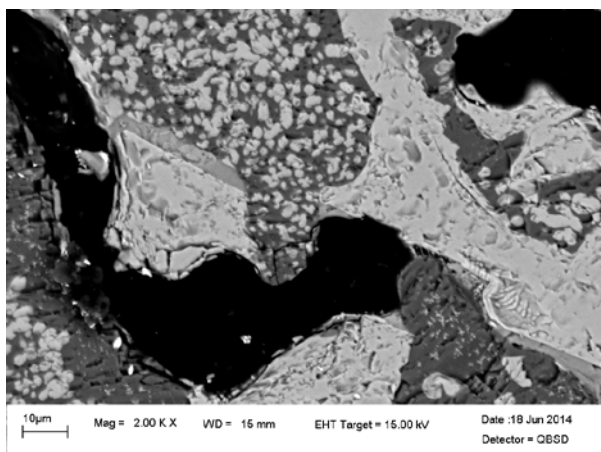
L 12, K 4: Näytteen 4/24h mikrorakennetta keskivaiheelta, 2000x suurennos



L 12, K 5: Näytteen 4/24h mikrorakennetta keskivaiheelta, 300x suurennos



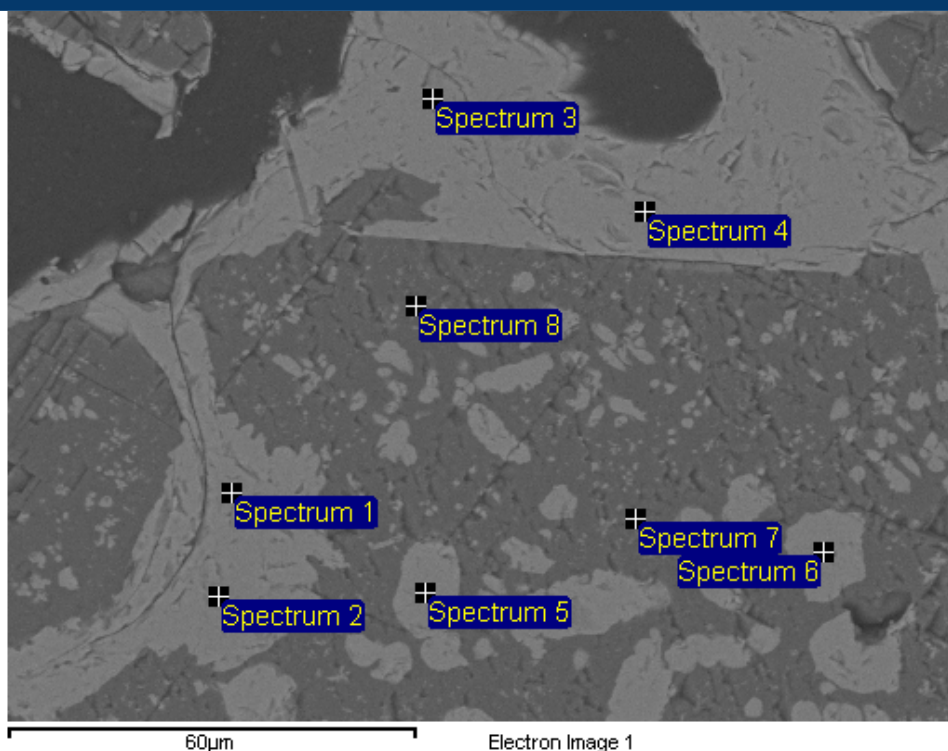
L 12, K 6: Näytteen 4/24h mikrorakennetta keskivaiheelta, 200x suurennos



L 12, K 7: Näytteen 4/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 13: Näyte 4/24h alkuaineanalyysit

Kylmän pinnan kylmä puoli



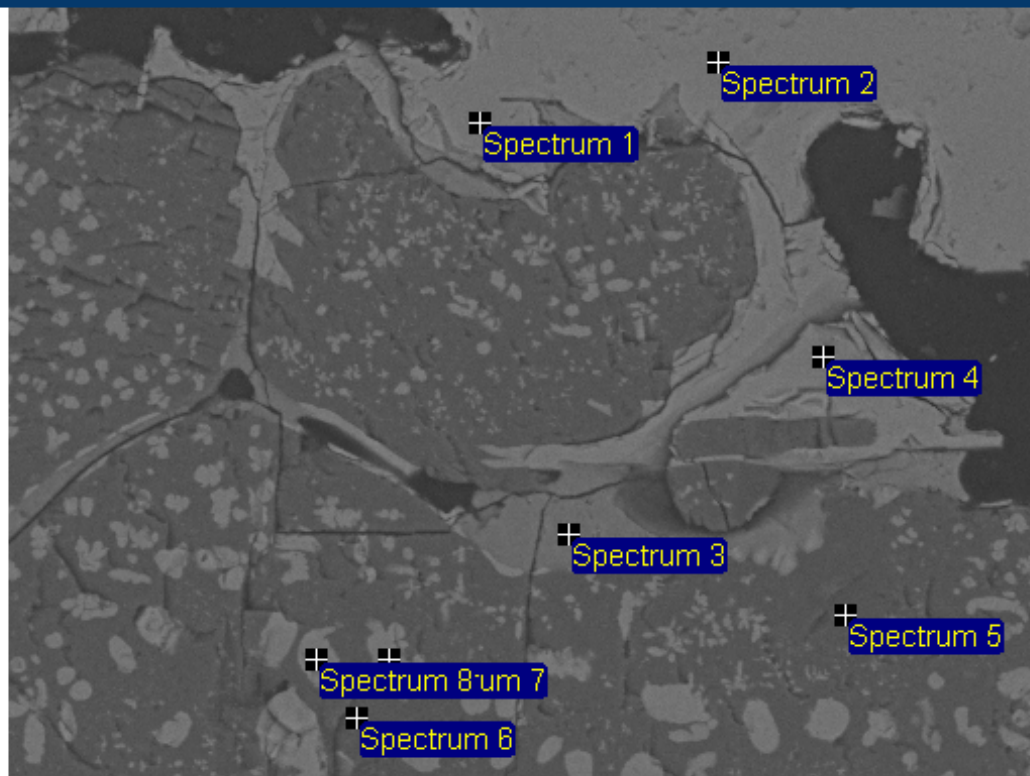
Pro-

cessing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	34.87	14.27	8.21	0.08	0.19	27.40	0.38	14.65	100.04
Spectrum 2	Yes	35.33	14.38	8.49	0.06	0.20	27.37	0.37	14.26	100.46
Spectrum 3	Yes	33.87	13.93	8.08	0.08	0.16	28.44	0.48	13.25	98.29
Spectrum 4	Yes	33.98	13.99	8.00	0.09	0.22	26.70	0.49	14.93	98.40
Spectrum 5	Yes	34.28	14.15	7.25	0.08	0.18	26.41	0.58	16.04	98.95
Spectrum 6	Yes	33.55	13.89	7.12	0.05	0.16	25.30	0.59	16.96	97.63
Spectrum 7	Yes	35.17	53.48	0.40	0.15	0.22	3.43	0.26	8.41	101.51
Spectrum 8	Yes	36.47	57.44	0.32	0.14	0.11	2.82	0.20	4.11	101.62
Mean		34.69	24.44	5.98	0.09	0.18	20.98	0.42	12.83	99.61
Std. deviation		0.96	19.18	3.50	0.04	0.04	11.06	0.14	4.36	
Max.		36.47	57.44	8.49	0.15	0.22	28.44	0.59	16.96	
Min.		33.55	13.89	0.32	0.05	0.11	2.82	0.20	4.11	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli

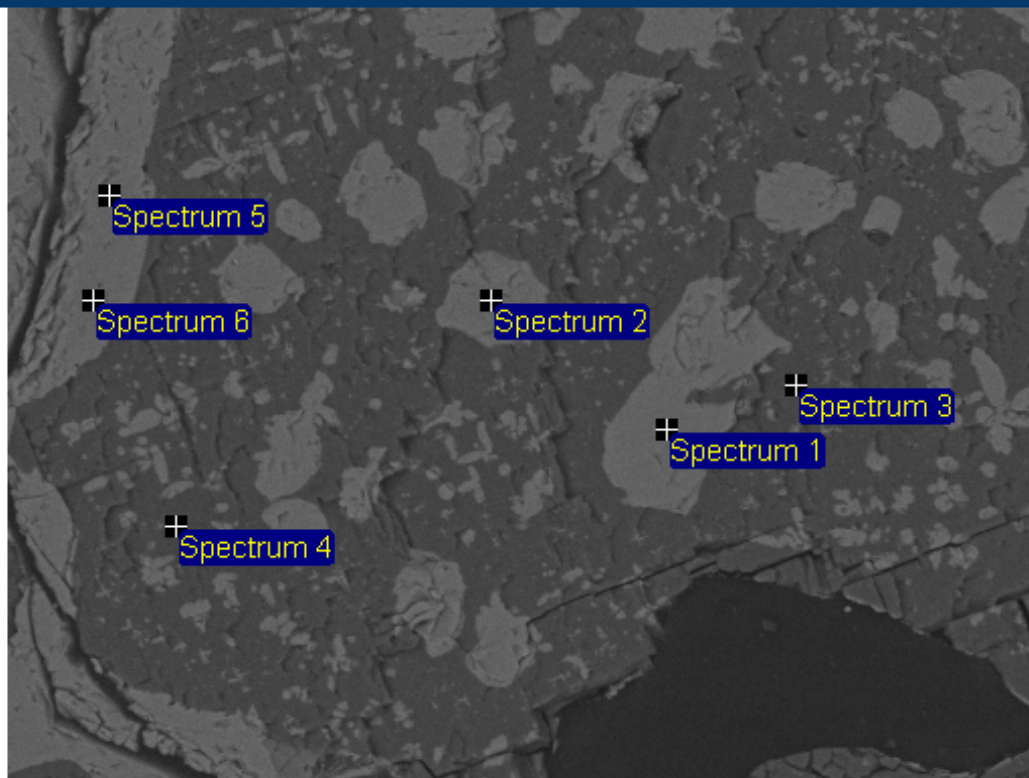


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	34.68	13.70	8.31		0.21	27.80		14.60	99.30
Spectrum 2	Yes	34.33	13.20	8.79		0.62	25.86	0.37	15.22	98.41
Spectrum 3	Yes	29.27	6.02	0.03	13.20	33.39	0.99		0.30	83.20
Spectrum 4	Yes	33.31	13.81	7.89		0.23	27.02	0.36	14.58	97.20
Spectrum 5	Yes	35.71	59.06			0.02	0.79		1.10	96.68
Spectrum 6	Yes	52.36	71.64				0.94		1.92	126.85
Spectrum 7	Yes	36.38	15.35	6.97		0.09	24.65	0.60	18.87	102.92
Spectrum 8	Yes	28.07	15.55	5.10	0.11	0.19	22.24	0.65	20.25	92.16
Max.		52.36	71.64	8.79	13.20	33.39	27.80	0.65	20.25	
Min.		28.07	6.02	0.03	0.11	0.02	0.79	0.36	0.30	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



60µm

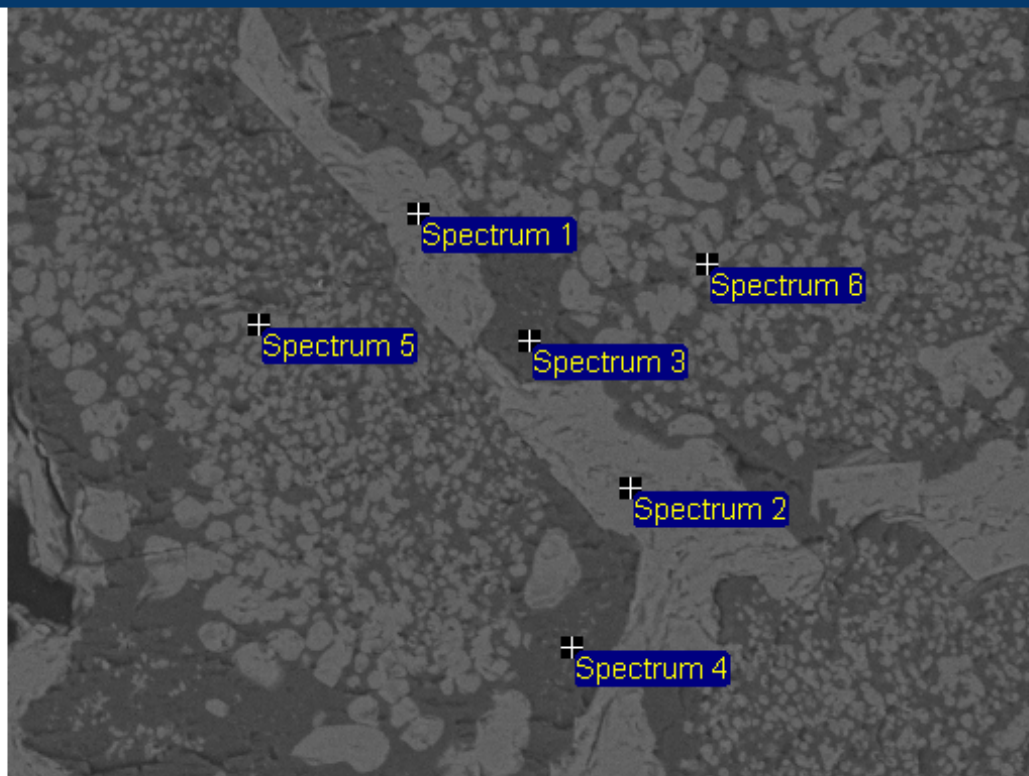
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	34.10	14.22	6.81		0.10	24.25	0.68	18.24	98.40
Spectrum 2	Yes	32.07	13.71	7.40		0.17	24.70	0.47	17.23	95.77
Spectrum 3	Yes	39.12	61.36	0.12	0.24		0.95		1.83	103.61
Spectrum 4	Yes	36.32	58.90		0.12		1.12		2.03	98.49
Spectrum 5	Yes	33.22	14.04	8.38		0.12	26.31	0.62	14.59	97.29
Spectrum 6	Yes	34.45	14.36	8.38		0.17	26.35	0.38	14.72	98.81
Max.		39.12	61.36	8.38	0.24	0.17	26.35	0.68	18.24	
Min.		32.07	13.71	0.12	0.12	0.10	0.95	0.38	1.83	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



60µm

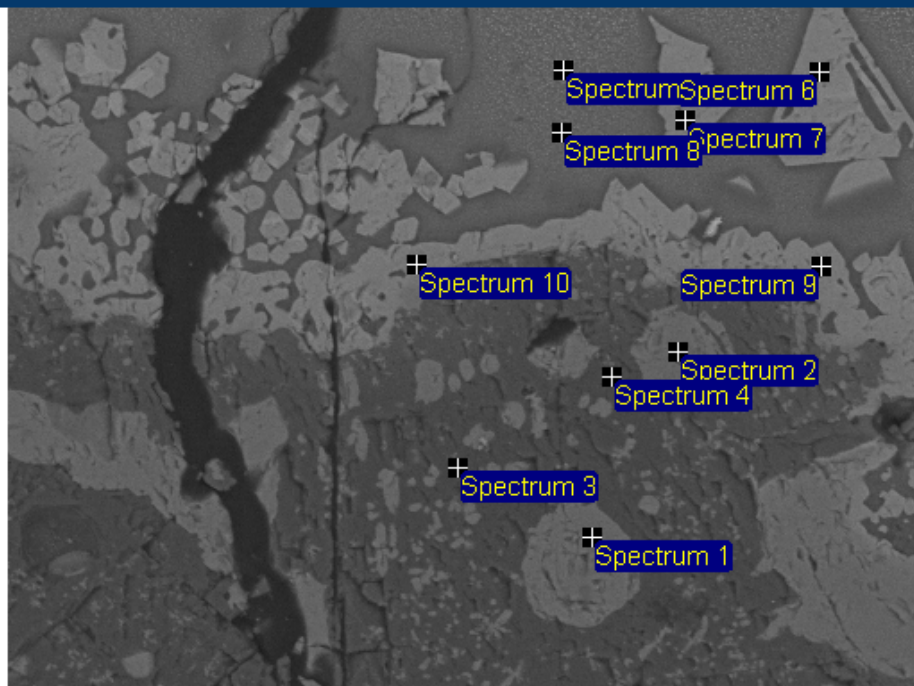
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	32.46	13.80	7.99	0.04	0.11	29.93	0.46	11.10	95.89
Spectrum 2	Yes	33.28	14.06	8.02	0.06	0.18	30.80	0.45	10.26	97.11
Spectrum 3	Yes	33.74	56.58	0.31	0.11	0.08	2.05	0.20	3.27	96.33
Spectrum 4	Yes	35.38	56.76	0.27	0.09	0.09	2.28	0.12	3.54	98.53
Spectrum 5	Yes	27.58	16.50	3.86	1.68	2.82	15.74	0.36	13.62	82.16
Spectrum 6	Yes	33.42	15.72	6.53	0.08	0.10	24.40	0.53	17.47	98.25
Mean		32.64	28.90	4.50	0.34	0.56	17.53	0.35	9.88	94.71
Std. deviation		2.66	21.53	3.59	0.65	1.11	13.06	0.16	5.61	
Max.		35.38	56.76	8.02	1.68	2.82	30.80	0.53	17.47	
Min.		27.58	13.80	0.27	0.04	0.08	2.05	0.12	3.27	

All results in weight%

Kuuma pinta



60µm

Electron Image 1

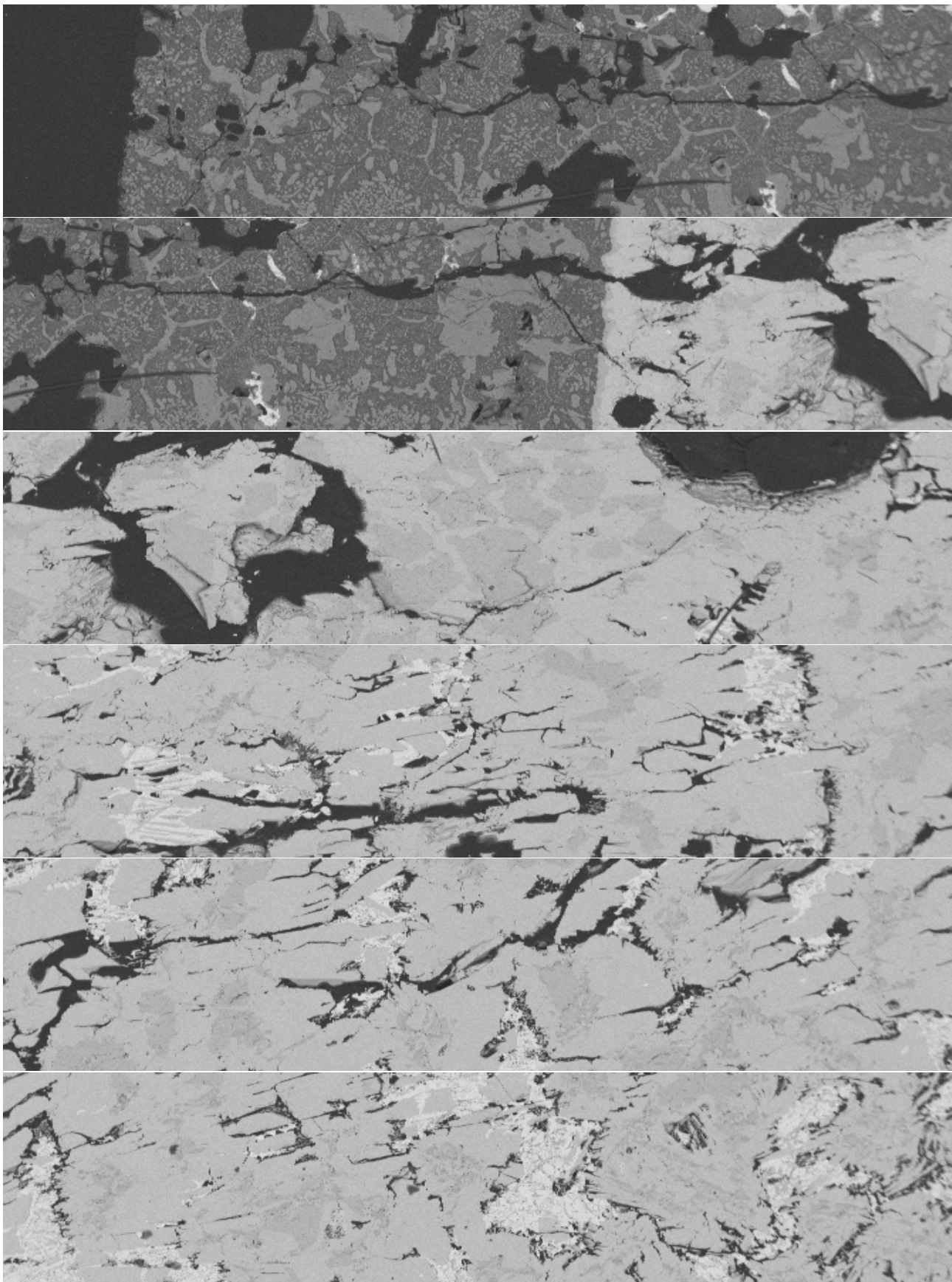
Processing

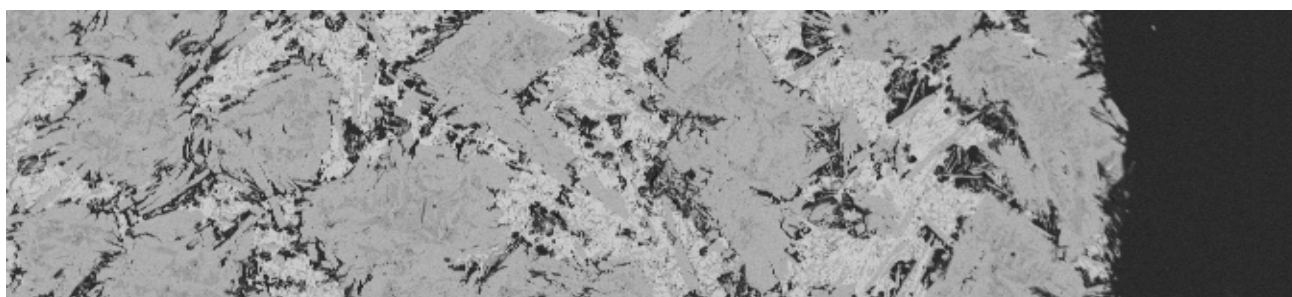
option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Cr	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	34.04	14.25	7.88			25.26	16.15		97.59
Spectrum 2	Yes	32.76	13.65	7.37			25.05	17.10	0.42	96.36
Spectrum 3	Yes	33.30	56.34	0.08	0.07		0.99	1.97	0.05	92.80
Spectrum 4	Yes	35.07	57.06	0.08	0.08		1.03	2.23	1.11	96.67
Spectrum 5	Yes	30.81	1.58	4.28	19.60	3.96	0.08	6.56	20.55	87.42
Spectrum 6	Yes	20.76	2.40	1.20			0.10	45.33	12.92	82.72
Spectrum 7	Yes	25.16	2.75	1.31	0.13		0.15	47.11	16.54	93.15
Spectrum 8	Yes	32.28	1.79	4.51	20.50	4.03	0.12	6.10	20.02	89.36
Spectrum 9	Yes	26.29	4.12	1.39			4.01	43.87	14.59	94.27
Spectrum 10	Yes	26.75	5.05	1.93			14.03	32.50	11.63	91.88
Max.		35.07	57.06	7.88	20.50	4.03	25.26	47.11	20.55	
Min.		20.76	1.58	0.08	0.07	3.96	0.08	1.97	0.05	

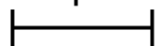
All results in weight%

Liite 14: Näyte 5/24h panoraama





200µm

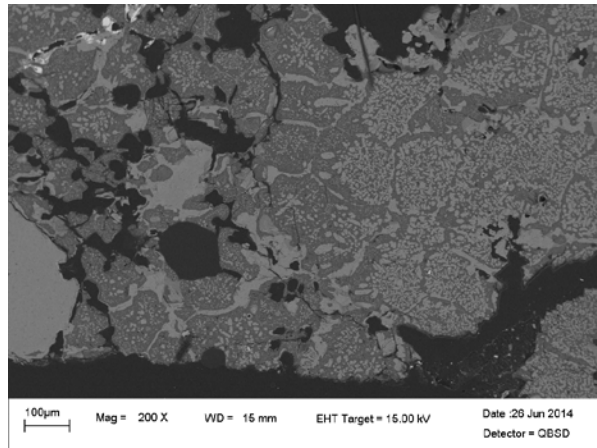


Mag = 100 X

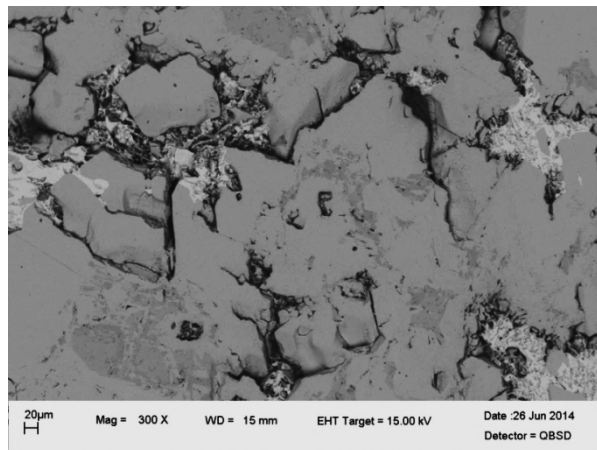
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

Liite 15: Näyte 5/24h lisäkuvat



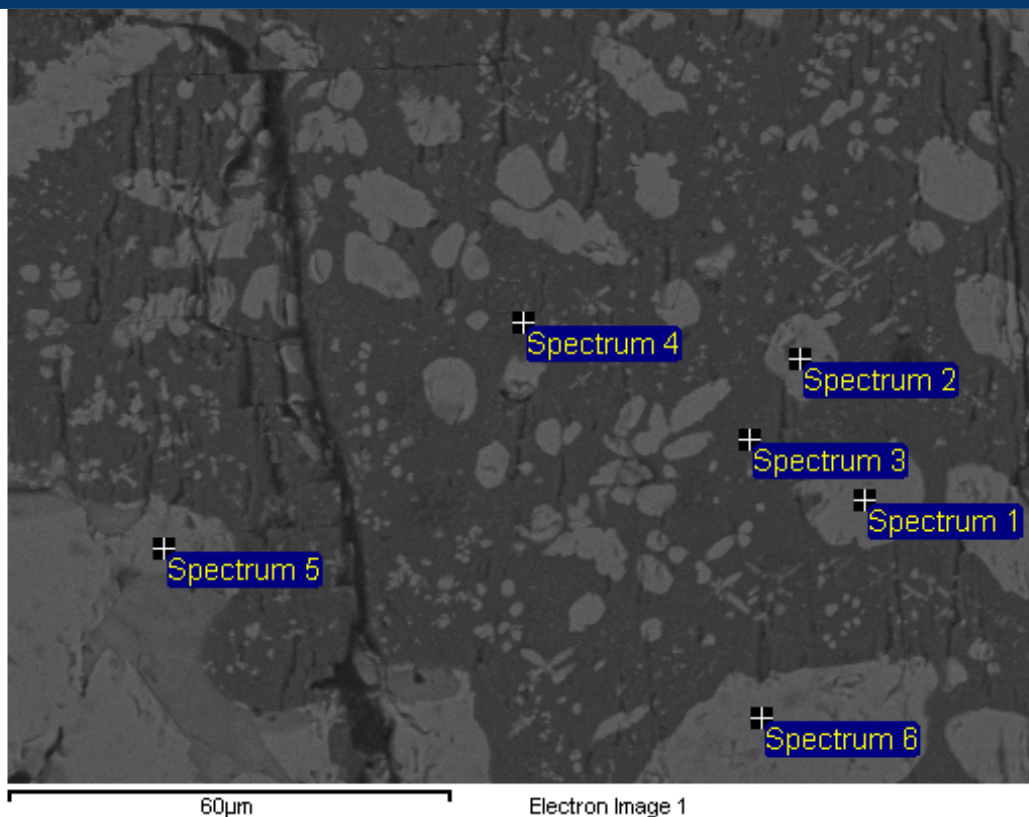
L 15, K 1: Näytteen 5/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 200x suurennos



L 15, K 2: Näytteen 5/24h mikrorakennetta keskivaiheen kuumemmalta puolelta, 300x suurennos

Liite 16: Näyte 5/24h alkuaineanalyysit

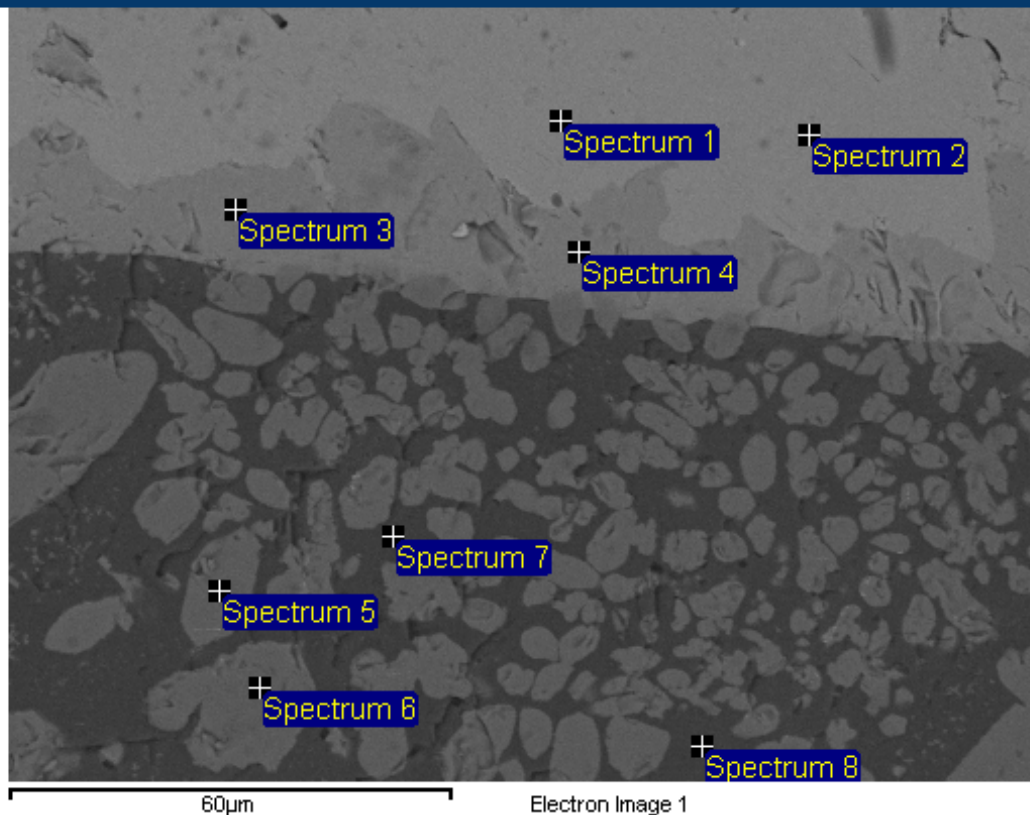
Kylmän pinnan kylmä puoli



Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	36.24	14.18	7.60		26.99	0.51	14.89		100.41
Spectrum 2	Yes	37.30	14.45	7.57		25.75	0.53	16.74		102.35
Spectrum 3	Yes	38.56	60.23			1.35		3.07		103.21
Spectrum 4	Yes	31.25	54.07	0.05	0.13	0.77	0.11	1.39	0.24	88.00
Spectrum 5	Yes	33.85	13.48	6.98	1.45	17.05	0.61	17.54	1.50	92.46
Spectrum 6	Yes	35.69	13.92	7.57	0.04	26.25	0.50	15.84	0.12	99.93
Max.		38.56	60.23	7.60	1.45	26.99	0.61	17.54	1.50	
Min.		31.25	13.48	0.05	0.04	0.77	0.11	1.39	0.12	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli (rajapinta)

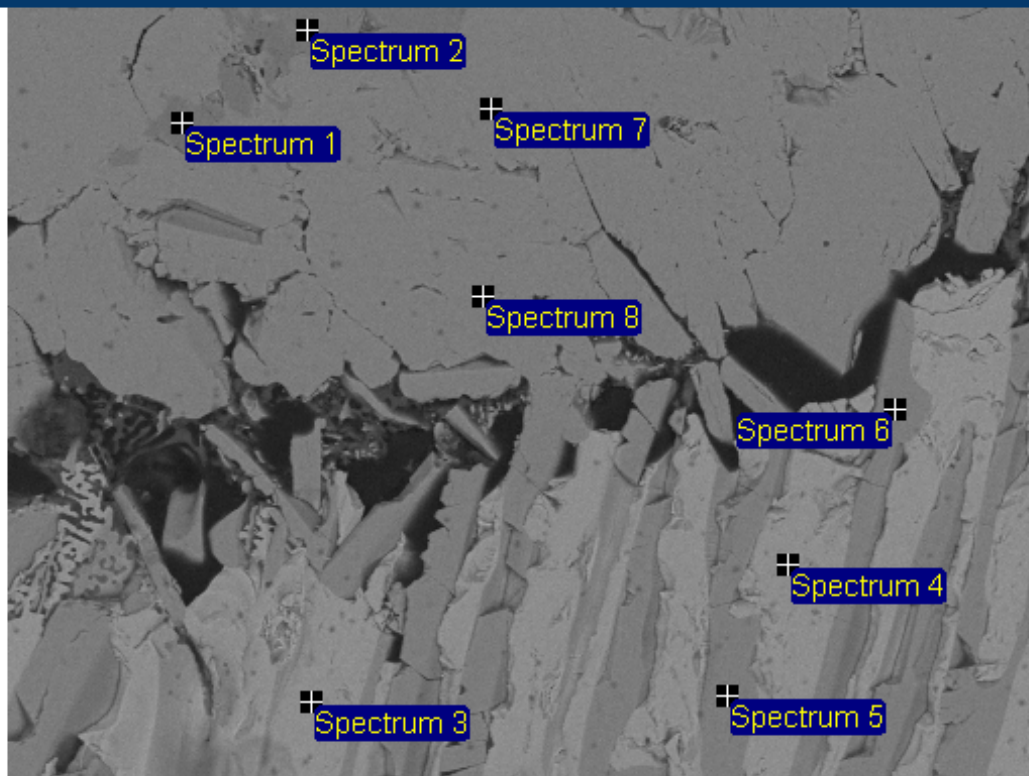


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	21.60		0.26				37.60	47.97	107.44
Spectrum 2	Yes	21.52		0.24				37.60	47.18	106.54
Spectrum 3	Yes	28.97	4.06	0.43		0.29		52.72	16.72	103.19
Spectrum 4	Yes	27.62	3.65	0.49		0.39		52.72	16.38	101.26
Spectrum 5	Yes	41.19	15.78	7.94	0.14	30.50	0.35	12.42		108.32
Spectrum 6	Yes	35.80	14.05	7.47	0.23	30.30	0.35	11.87		100.07
Spectrum 7	Yes	39.52	58.80	0.19	0.12	1.40		2.70	0.25	102.98
Spectrum 8	Yes	38.64	58.79	0.12		1.09		1.95	2.21	102.80
Max.		41.19	58.80	7.94	0.23	30.50	0.35	52.72	47.97	
Min.		21.52	3.65	0.12	0.12	0.29	0.35	1.95	0.25	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



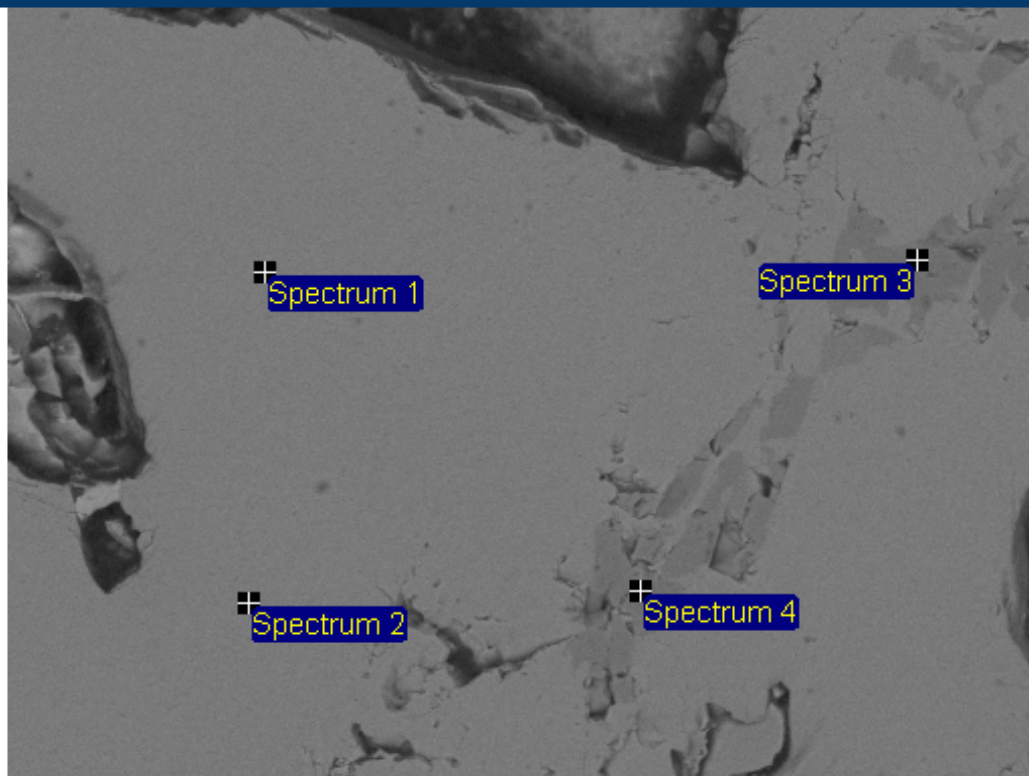
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	30.97	0.28		68.90	0.42	100.56
Spectrum 2	Yes	27.50	0.51		53.91	21.60	103.51
Spectrum 3	Yes	11.06		0.22	1.65	88.59	101.52
Spectrum 4	Yes	11.49			2.00	93.12	106.60
Spectrum 5	Yes	21.20	0.19		36.66	47.73	105.78
Spectrum 6	Yes	21.38			35.00	51.07	107.45
Spectrum 7	Yes	21.43	0.39		38.32	48.31	108.45
Spectrum 8	Yes	21.83	0.31	0.12	37.96	48.64	108.87
Max.		30.97	0.51	0.22	68.90	93.12	
Min.		11.06	0.19	0.12	1.65	0.42	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli

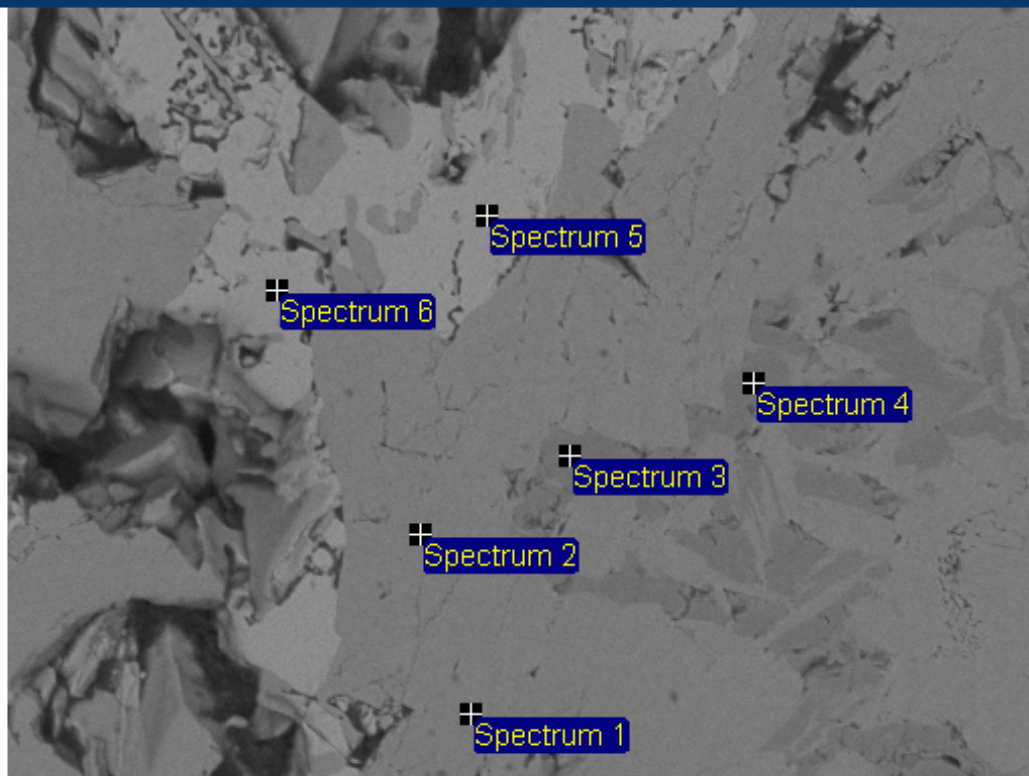


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	20.86	0.23	37.30	46.82	105.21
Spectrum 2	Yes	21.73	0.29	37.06	48.66	107.73
Spectrum 3	Yes	29.77	0.25	68.23	0.72	98.97
Spectrum 4	Yes	30.45	0.30	68.11	0.76	99.62
Mean		25.70	0.27	52.67	24.24	102.88
Std. deviation		5.11	0.03	17.89	27.15	
Max.		30.45	0.30	68.23	48.66	
Min.		20.86	0.23	37.06	0.72	

All results in weight%

Kuuma pinta



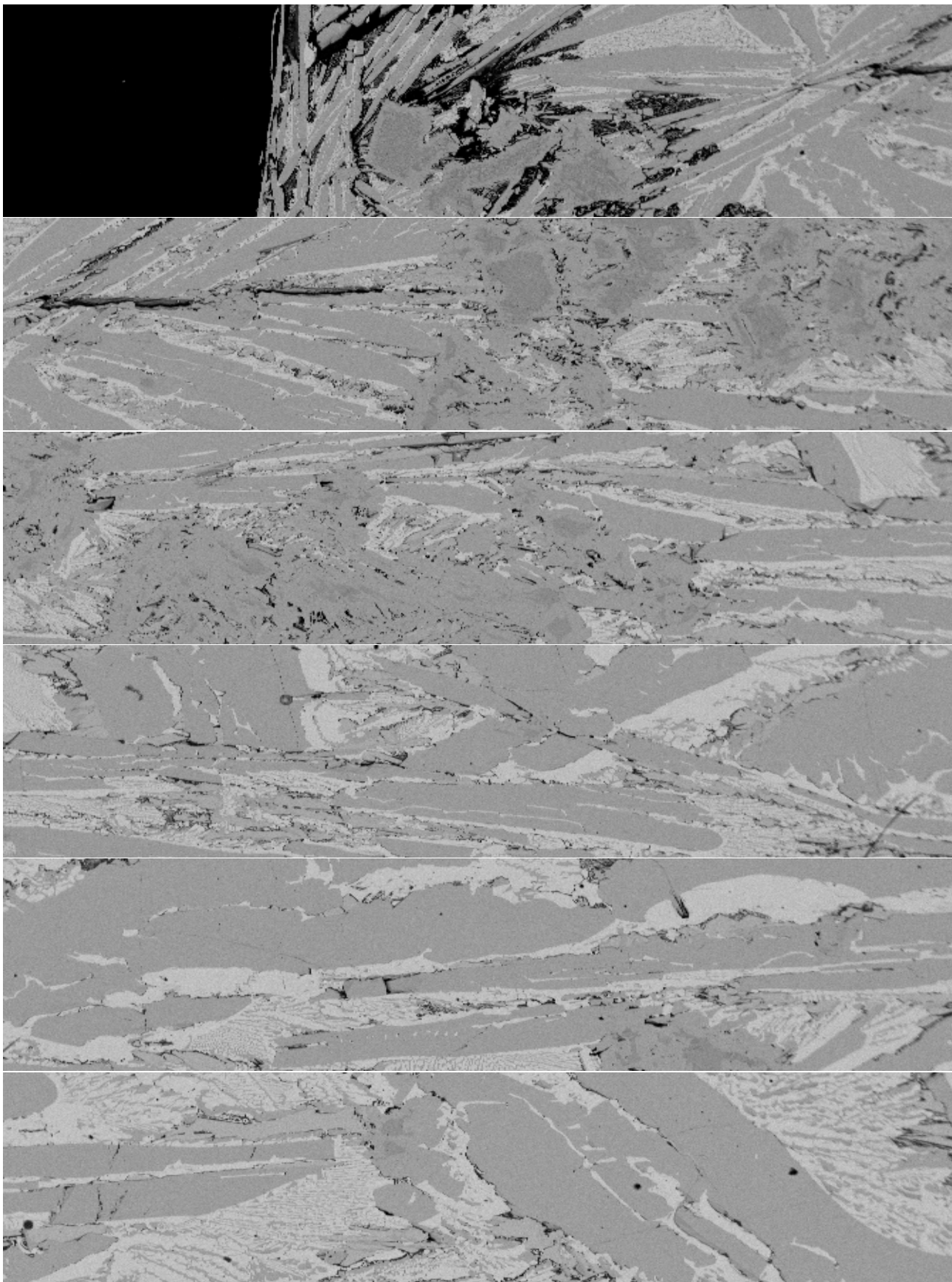
Electron Image 1

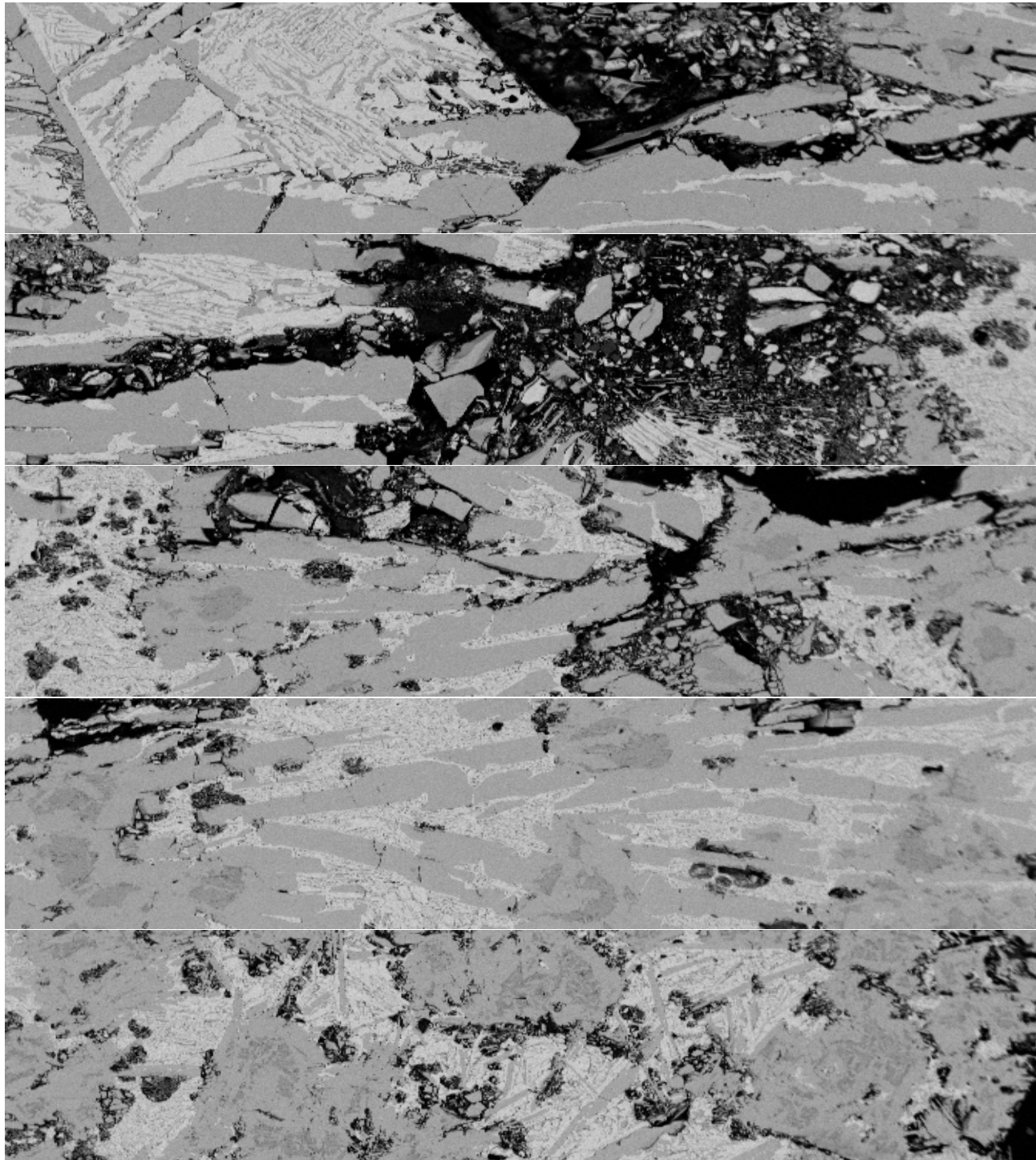
Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	21.98	0.41		37.77	48.85	109.01
Spectrum 2	Yes	21.90	0.38		37.71	48.21	108.20
Spectrum 3	Yes	31.13	0.30		68.27	0.44	100.14
Spectrum 4	Yes	30.50	0.30	0.06	67.82	0.53	99.21
Spectrum 5	Yes	10.98			2.37	91.45	104.80
Spectrum 6	Yes	12.86		0.40	2.62	98.00	113.88
Max.		31.13	0.41	0.40	68.27	98.00	
Min.		10.98	0.30	0.06	2.37	0.44	

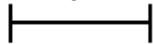
All results in weight%

Liite 17: Näyte 6/24h panoraama





200μm

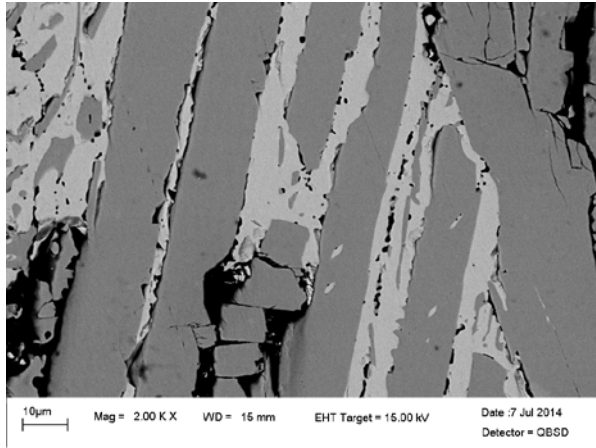


Mag = 100 X

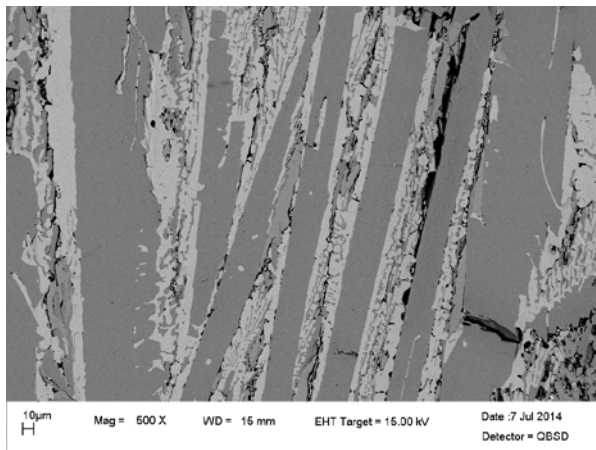
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

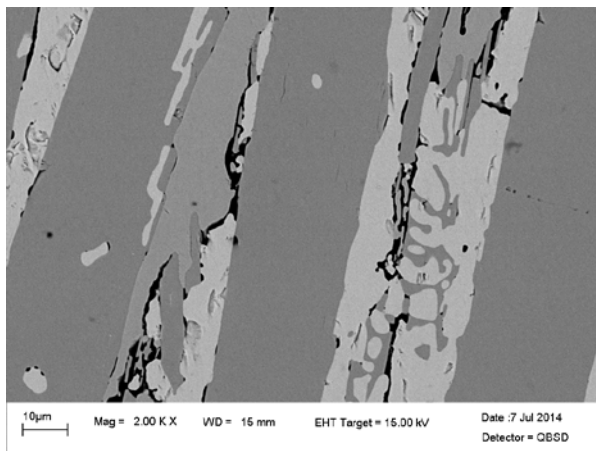
Liite 18: Näyte 6/24h lisäkuvat



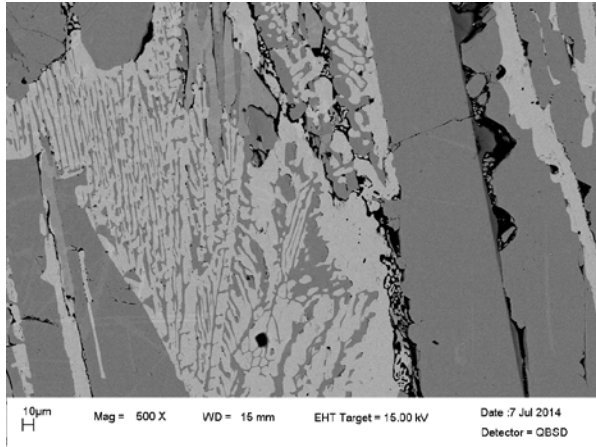
L 18, K 1: Näytteen 6/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä puolelta, 2000x suurennos



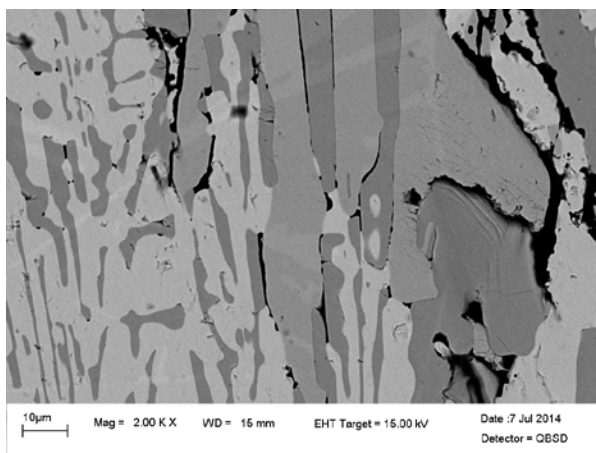
L 18, K 2: Näytteen 6/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 500x suurennos



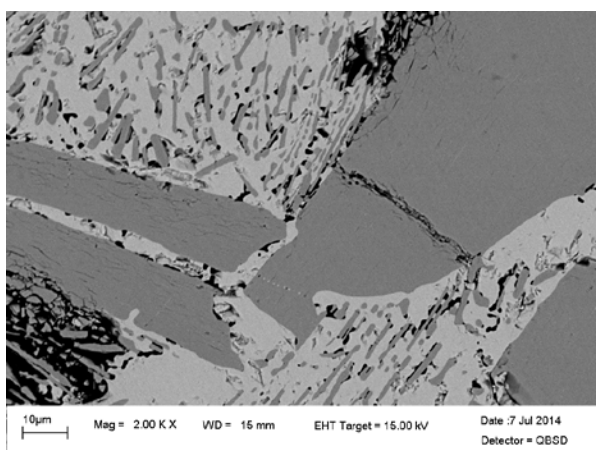
L 18, K 3: Näytteen 6/24h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 2000x suurennos



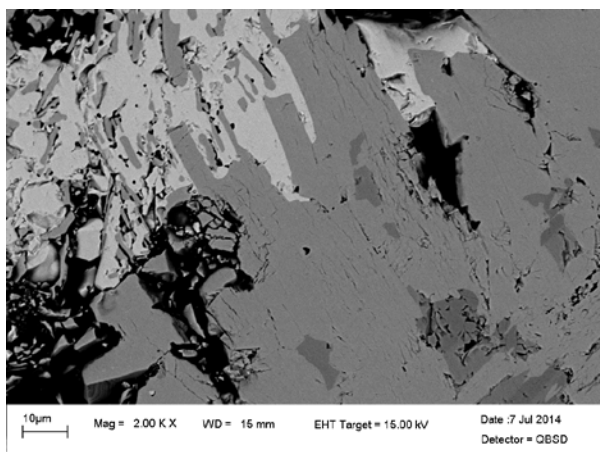
L 18, K 4: Näytteen 6/24h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 500x suurennos



L 18, K 5: Näytteen 6/24h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 2000x suurennos



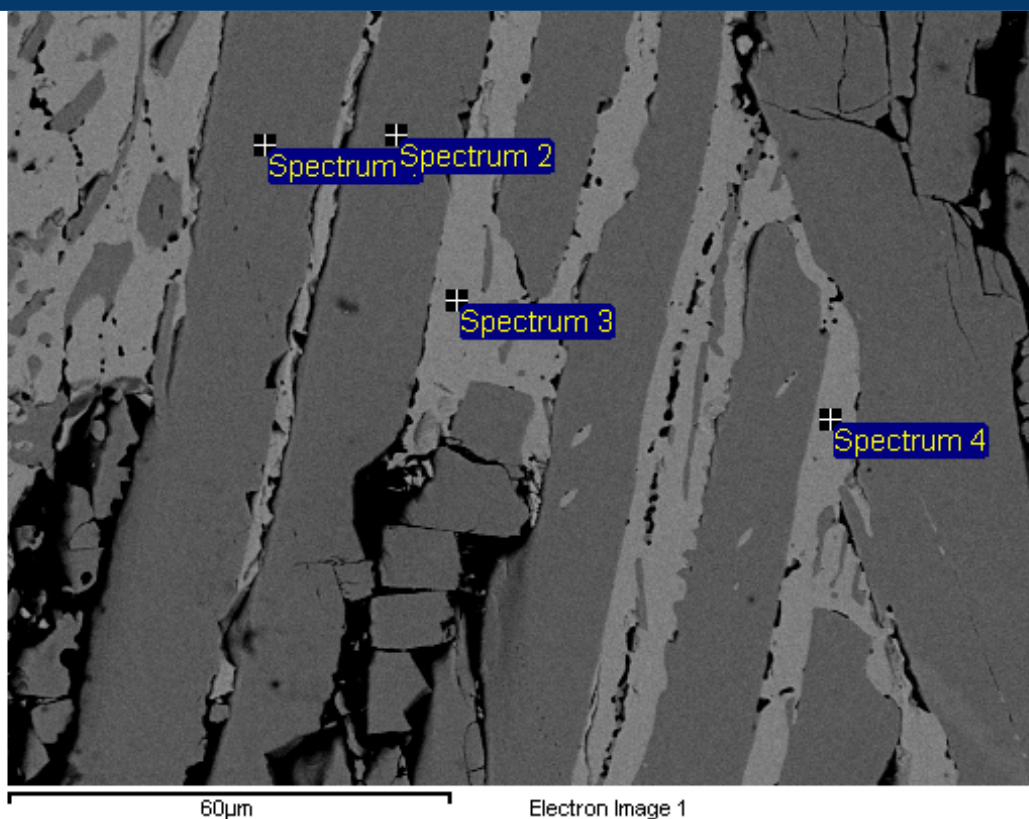
L 18, K 6: Näytteen 6/24h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 2000x suurennos



L 18, K 7: Näytteen 6/24h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 19: Näyte 6/24h alkuaineanalyysit

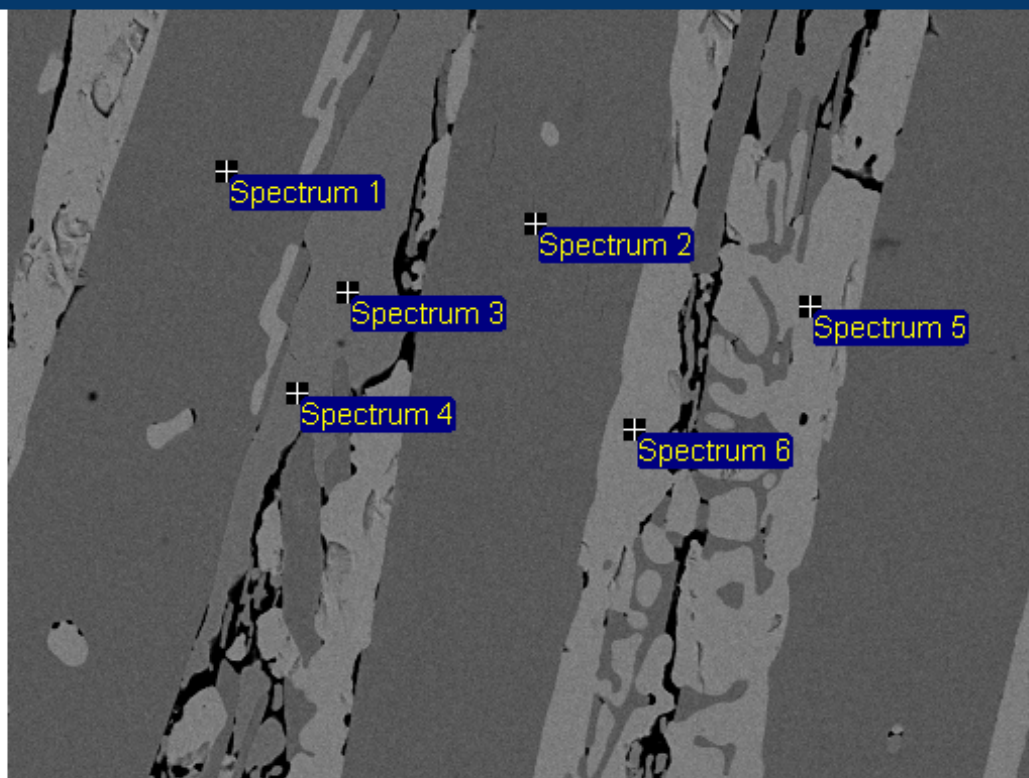
Kylmän pinnan kylmä puoli



Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	23.33	0.26	27.44	48.00	99.04
Spectrum 2	Yes	23.25	0.47	26.92	47.77	98.40
Spectrum 3	Yes	12.80		1.68	95.36	109.85
Spectrum 4	Yes	18.57		13.52	68.30	100.39
Max.		23.33	0.47	27.44	95.36	
Min.		12.80	0.26	1.68	47.77	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli



60µm

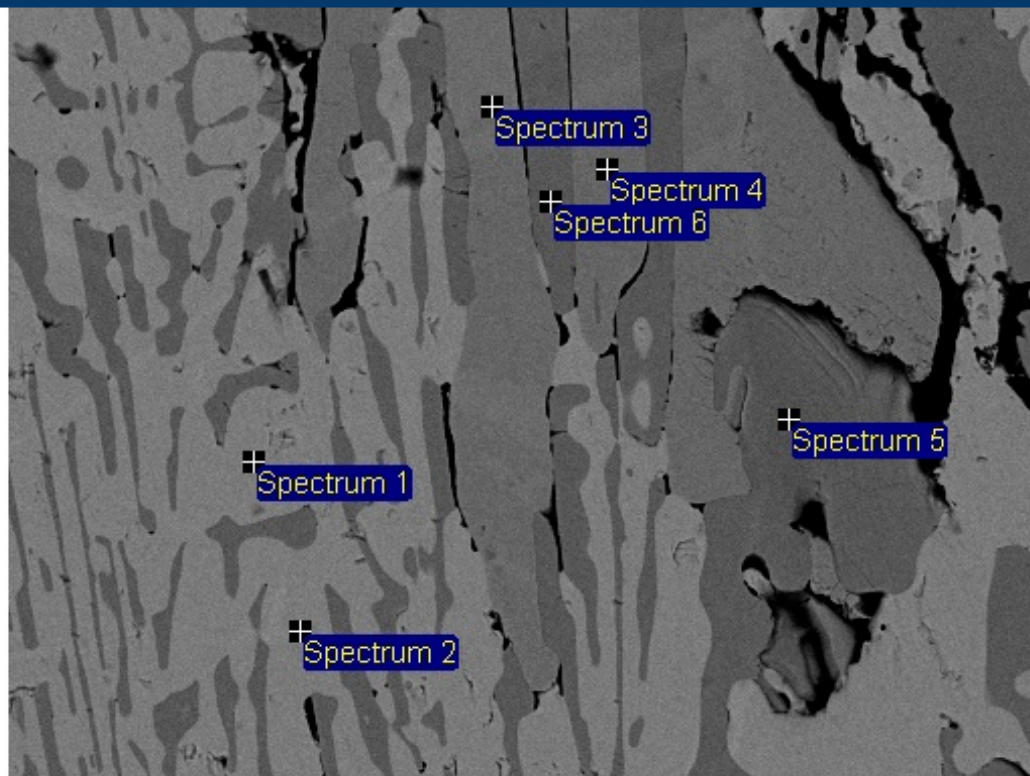
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	23.12	0.37	28.41	47.06	98.96
Spectrum 2	Yes	22.89	0.35	28.49	47.23	98.97
Spectrum 3	Yes	20.58	0.06	1.31	69.10	91.06
Spectrum 4	Yes	20.74		1.82	70.13	92.68
Spectrum 5	Yes	11.74		1.54	91.71	105.00
Spectrum 6	Yes	12.23		2.21	94.39	108.82
Max.		23.12	0.37	28.49	94.39	
Min.		11.74	0.06	1.31	47.06	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



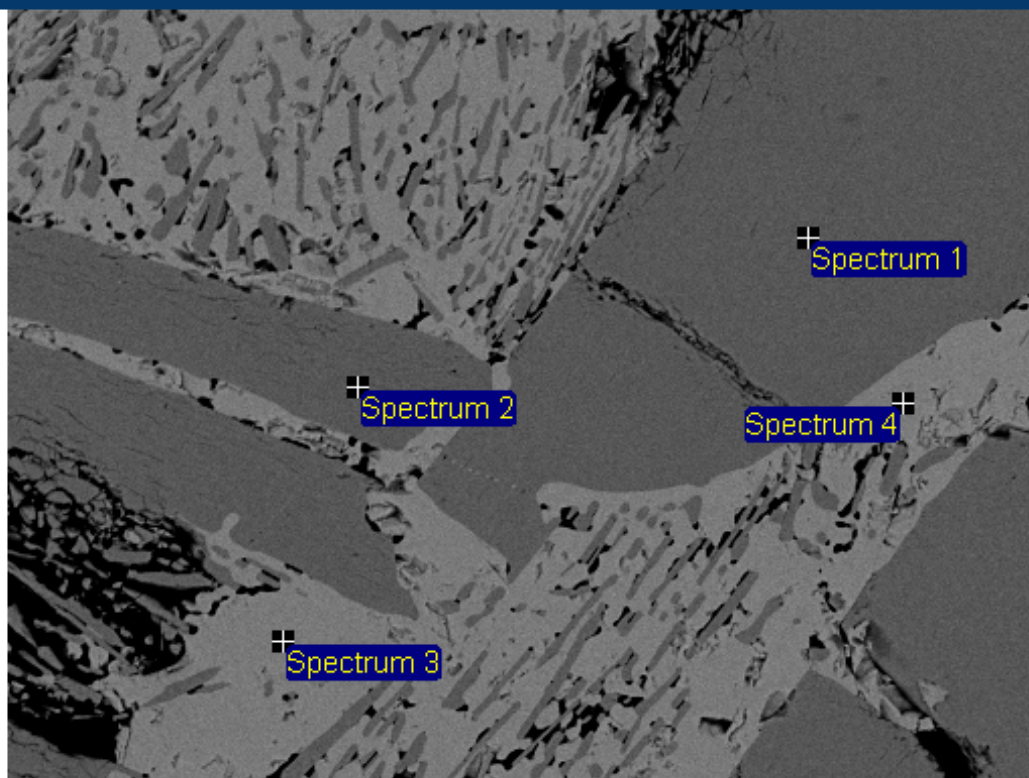
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	11.82	1.14	91.59	104.55
Spectrum 2	Yes	12.14	1.14	91.66	104.94
Spectrum 3	Yes	22.64	1.21	72.22	96.07
Spectrum 4	Yes	21.02	1.24	70.10	92.36
Spectrum 5	Yes	15.11	28.82	34.22	78.14
Spectrum 6	Yes	22.70	29.76	47.34	99.80
Mean		17.57	10.55	67.85	95.98
Std. deviation		5.15	14.52	23.27	
Max.		22.70	29.76	91.66	
Min.		11.82	1.14	34.22	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



60µm

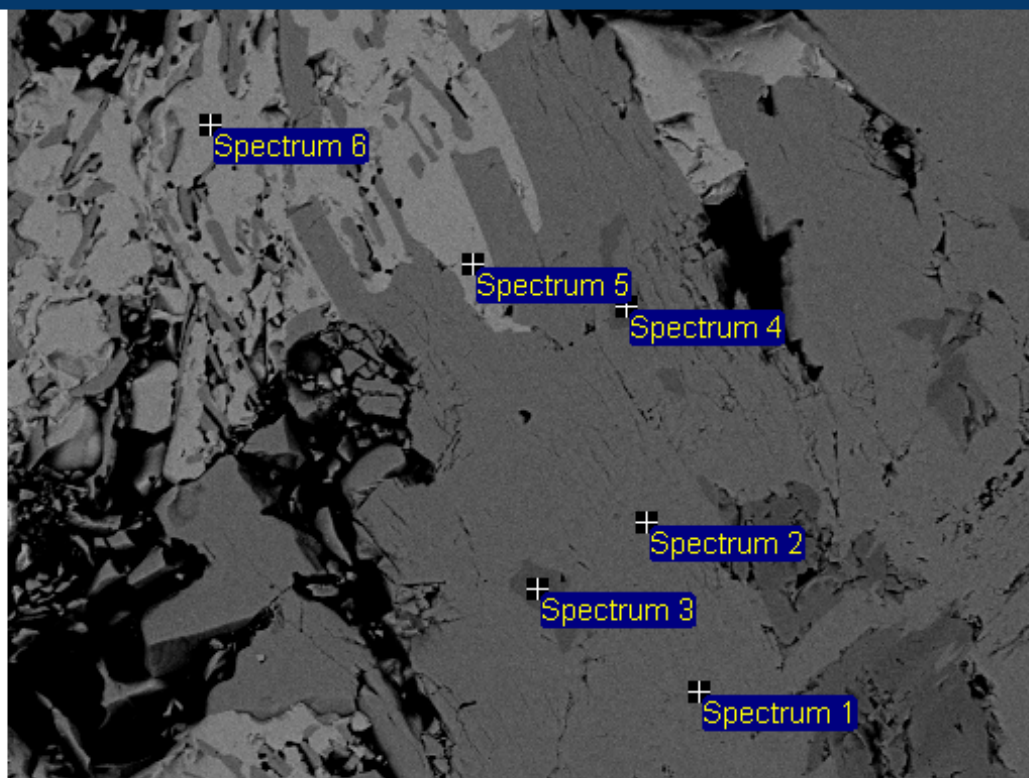
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	23.03	0.12	29.79	47.64	100.59
Spectrum 2	Yes	23.00	0.19	29.14	47.69	100.03
Spectrum 3	Yes	12.30		1.11	93.12	106.52
Spectrum 4	Yes	12.26		1.78	94.33	108.37
Max.		23.03	0.19	29.79	94.33	
Min.		12.26	0.12	1.11	47.64	

All results in weight%

Kuuma pinta



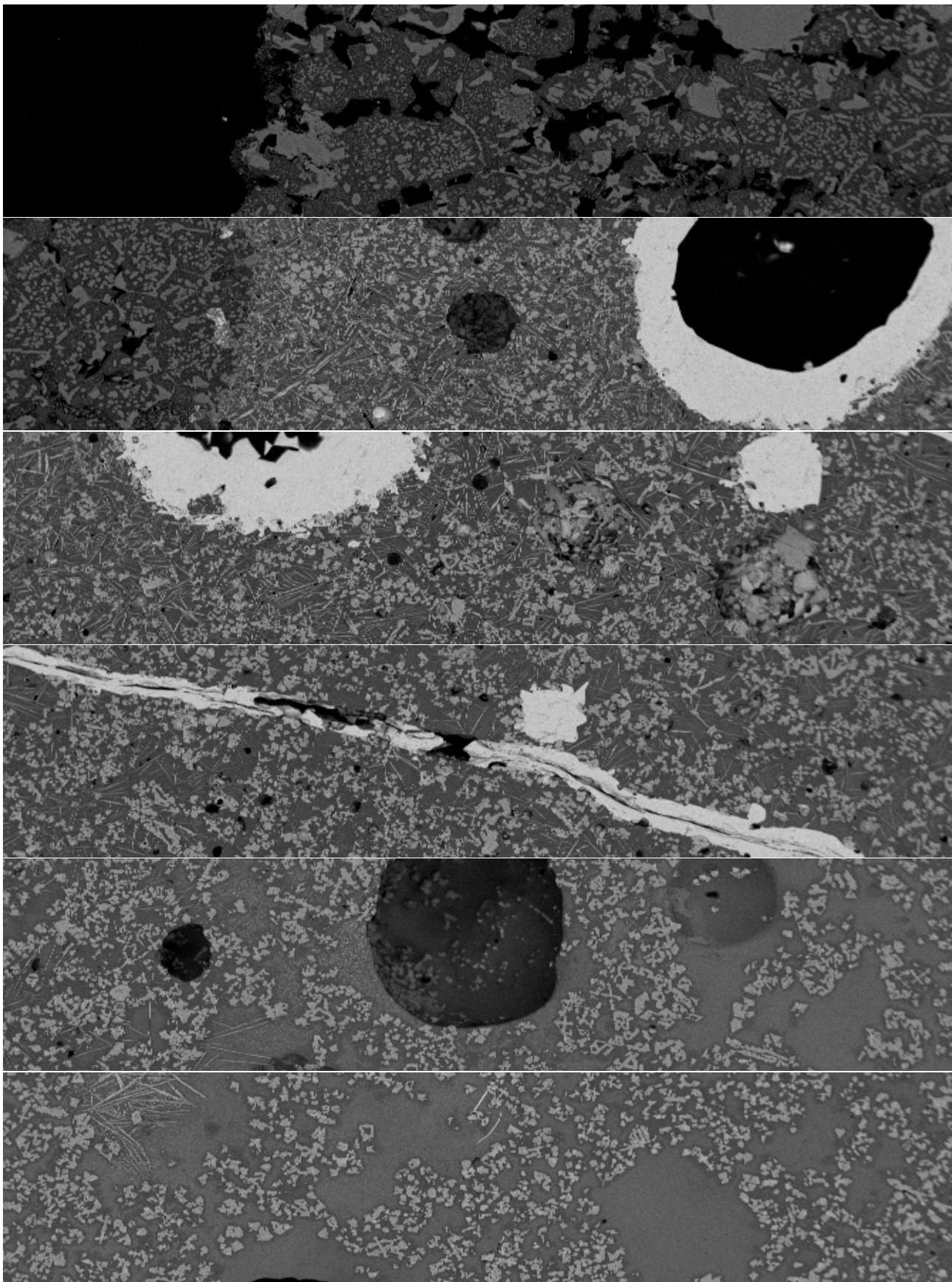
Electron Image 1

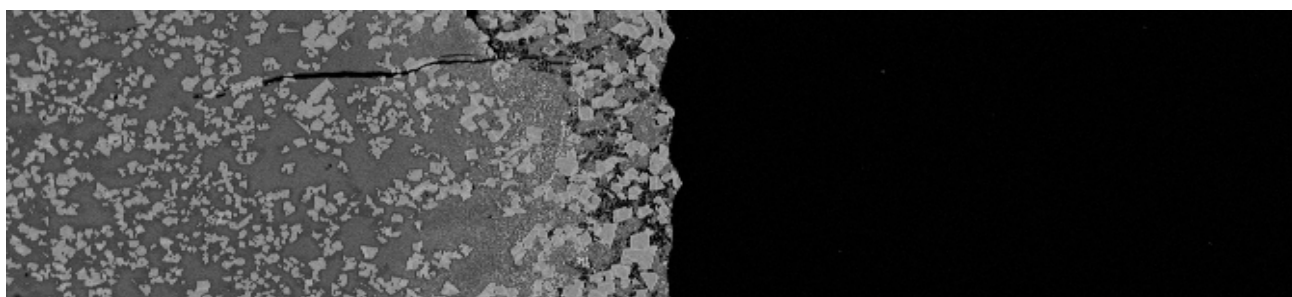
Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	23.96		0.45	30.30	48.19	102.91
Spectrum 2	Yes	24.16		0.37	30.76	48.92	104.21
Spectrum 3	Yes	30.85	1.44	0.36	43.99	17.44	94.09
Spectrum 4	Yes	29.90	0.82	0.29	45.00	17.16	93.17
Spectrum 5	Yes	12.56			2.15	95.96	110.68
Spectrum 6	Yes	13.49			1.09	98.25	112.83
Max.		30.85	1.44	0.45	45.00	98.25	
Min.		12.56	0.82	0.29	1.09	17.16	

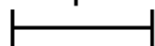
All results in weight%

Liite 20: Näyte 1/192h panoraama





200µm

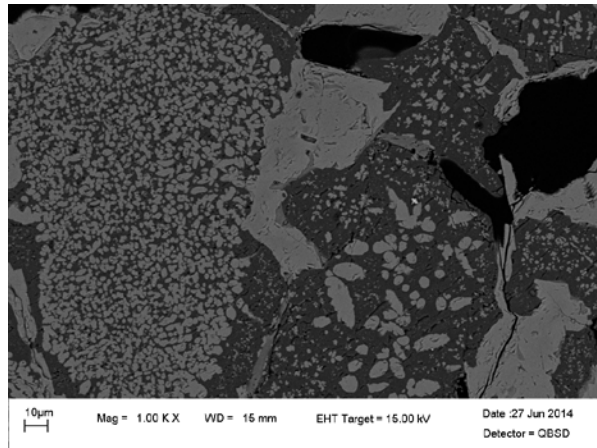


Mag = 100 X

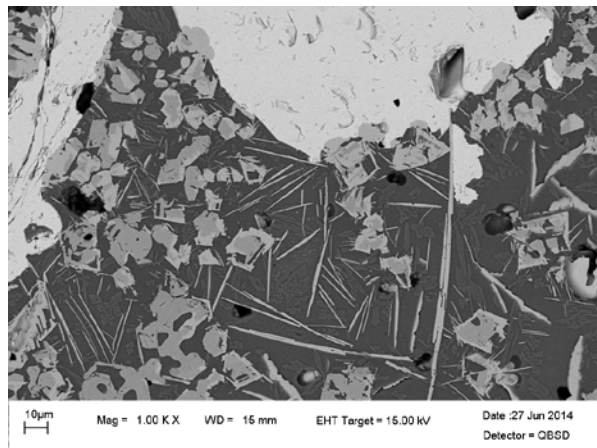
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

Liite 21: Näyte 1/192h lisäkuvat



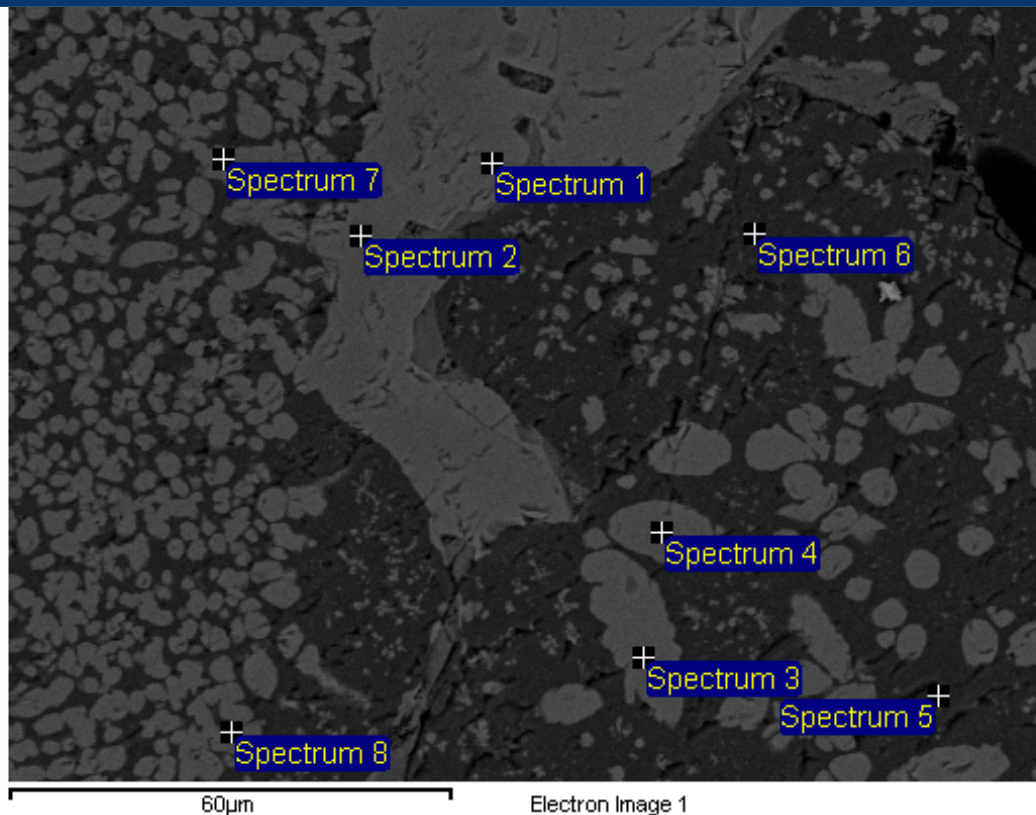
L 21, K 1: Näytteen 1/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 1000x suurennos



L 21, K 2: Näytteen 1/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä pinnalta, 1000x suurennos

Liite 22: Näyte 1/192h alkuaineanalyysit

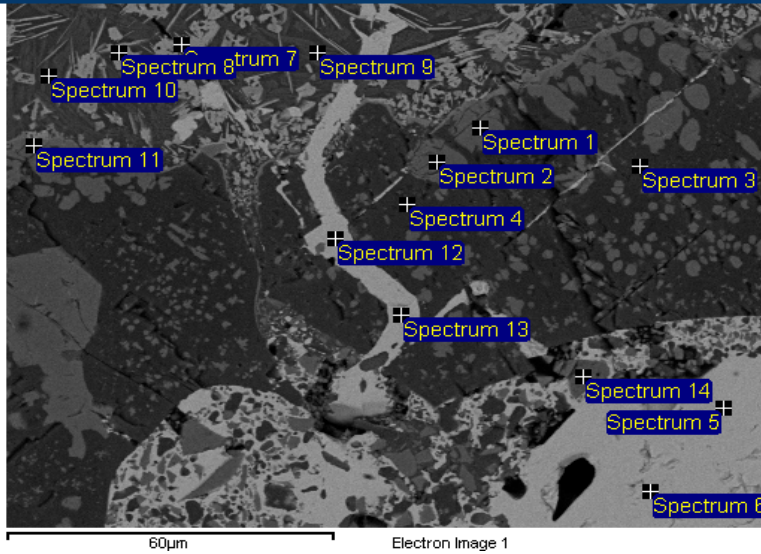
Kylmän pinnan kylmä puoli



Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	36.85	14.33	7.73		0.20	24.59	0.47	18.76	102.94
Spectrum 2	Yes	38.51	14.69	9.41		0.12	30.95	0.36	9.71	103.74
Spectrum 3	Yes	37.35	14.43	7.29		0.14	25.81	0.47	17.54	103.03
Spectrum 4	Yes	36.63	14.35	7.68	0.13	0.18	26.46	0.45	16.24	102.12
Spectrum 5	Yes	38.66	59.93	0.11			0.90		1.91	101.51
Spectrum 6	Yes	40.32	60.36	0.13	0.10		1.44		3.18	105.52
Spectrum 7	Yes	36.75	19.11	6.65			23.90	0.57	15.93	102.91
Spectrum 8	Yes	36.43	14.36	7.18		0.10	29.78	0.71	13.28	101.84
Max.		40.32	60.36	9.41	0.13	0.20	30.95	0.71	18.76	
Min.		36.43	14.33	0.11	0.10	0.10	0.90	0.36	1.91	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli

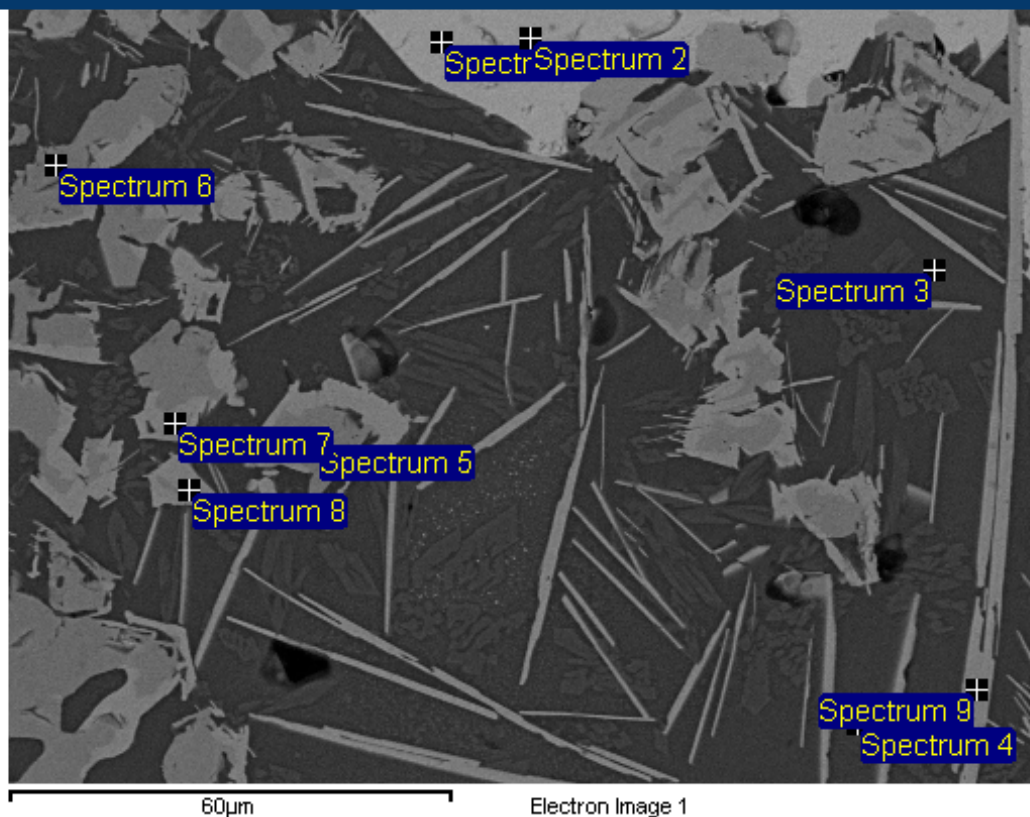


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	35.84	14.51	7.02		0.16	26.57	17.05	0.26	101.39
Spectrum 2	Yes	39.38	14.79	8.31	0.13	0.12	27.28	16.06	0.71	106.80
Spectrum 3	Yes	38.46	56.83				1.31	2.72	3.85	103.18
Spectrum 4	Yes	39.42	59.28				0.78	1.73	2.61	103.81
Spectrum 5	Yes	11.22						0.32	89.13	100.67
Spectrum 6	Yes	11.17					0.21	0.34	89.27	100.98
Spectrum 7	Yes	23.59	0.38	0.68	0.90	0.44		34.93	50.20	111.13
Spectrum 8	Yes	23.16	0.27	1.10	1.19	0.25		36.08	46.23	108.28
Spectrum 9	Yes	43.26	5.92	3.76	23.48	11.79		6.41	0.42	95.04
Spectrum 10	Yes	45.36	5.31	4.34	24.42	11.18		6.97	0.56	98.13
Spectrum 11	Yes	37.23	14.24	7.11	0.60		26.93	16.33	1.19	103.63
Spectrum 12	Yes	11.40					0.35	1.20	91.81	104.77
Spectrum 13	Yes	11.51					0.41	1.05	92.35	105.32
Spectrum 14	Yes	39.33	15.01	9.04		0.16	34.04	6.99	0.09	104.66
Max.		45.36	59.28	9.04	24.42	11.79	34.04	36.08	92.35	
Min.		11.17	0.27	0.68	0.13	0.12	0.21	0.32	0.09	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli

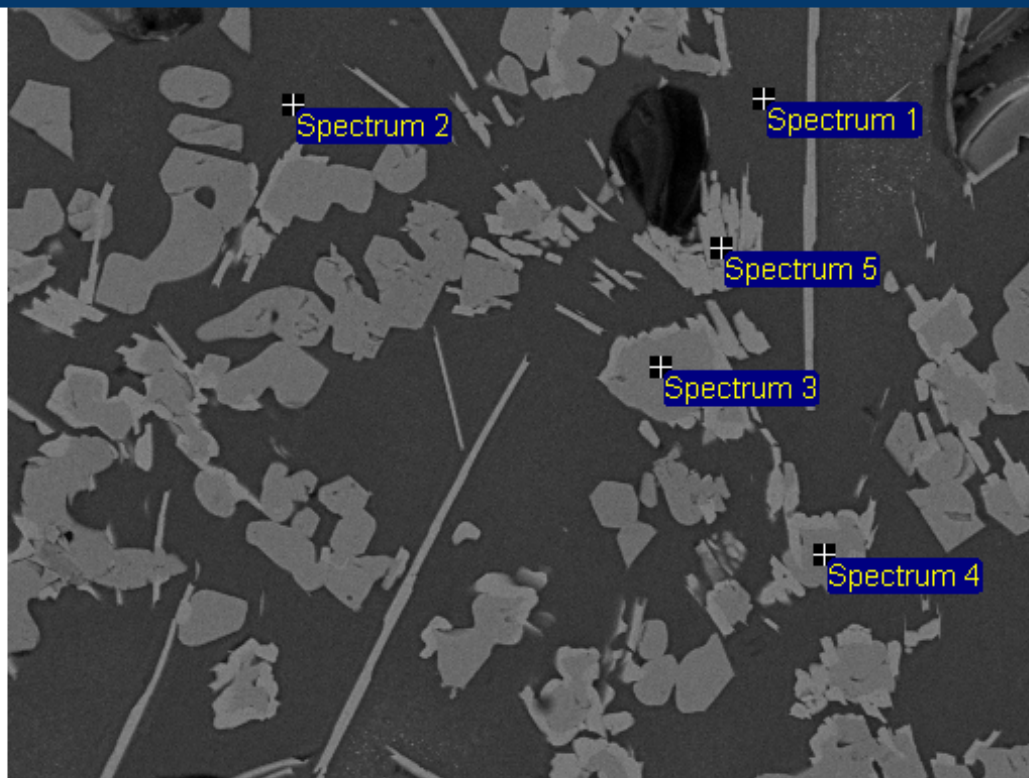


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	11.15						0.92	89.85	101.91
Spectrum 2	Yes	11.72						0.68	92.43	104.83
Spectrum 3	Yes	47.82	0.48	5.95	29.03	5.20	4.31	4.16	1.75	98.71
Spectrum 4	Yes	47.75	0.50	5.79	29.03	5.20	4.53	4.56	1.74	99.11
Spectrum 5	Yes	28.54	2.19	1.11				52.54	9.56	93.95
Spectrum 6	Yes	29.01	2.34	1.23				53.02	9.55	95.15
Spectrum 7	Yes	21.44	0.15	1.18				35.94	47.80	106.52
Spectrum 8	Yes	21.62		0.98	0.15			35.20	47.84	105.79
Spectrum 9	Yes	20.62	0.36	0.51				33.54	48.11	103.13
Max.		47.82	2.34	5.95	29.03	5.20	4.53	53.02	92.43	
Min.		11.15	0.15	0.51	0.15	5.20	4.31	0.68	1.74	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



60µm

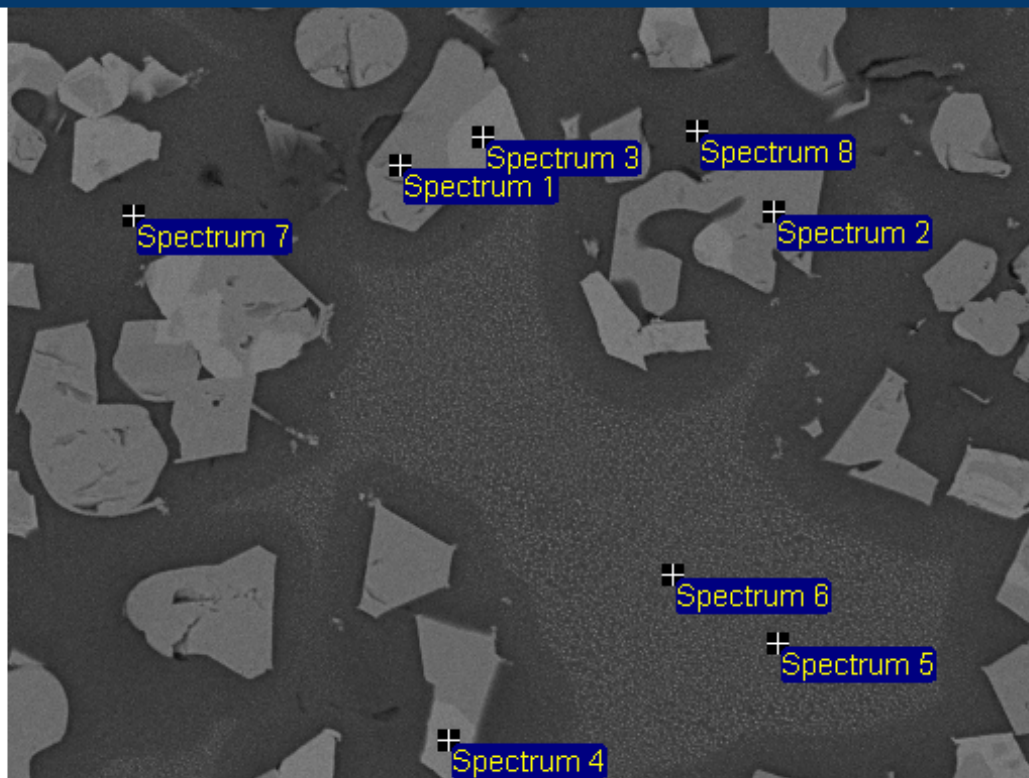
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	48.17	1.83	5.48	26.75	3.59	6.52	7.32	2.64	102.31
Spectrum 2	Yes	46.74	1.59	5.47	26.69	3.75	6.11	7.50	2.03	99.88
Spectrum 3	Yes	28.10	1.65	0.96	0.18			54.95	11.90	97.74
Spectrum 4	Yes	28.48	1.80	0.90				53.54	11.71	96.43
Spectrum 5	Yes	22.02		0.74				35.80	48.63	107.19
Max.		48.17	1.83	5.48	26.75	3.75	6.52	54.95	48.63	
Min.		22.02	1.59	0.74	0.18	3.59	6.11	7.32	2.03	

All results in weight%

Kuuma pinta



60µm

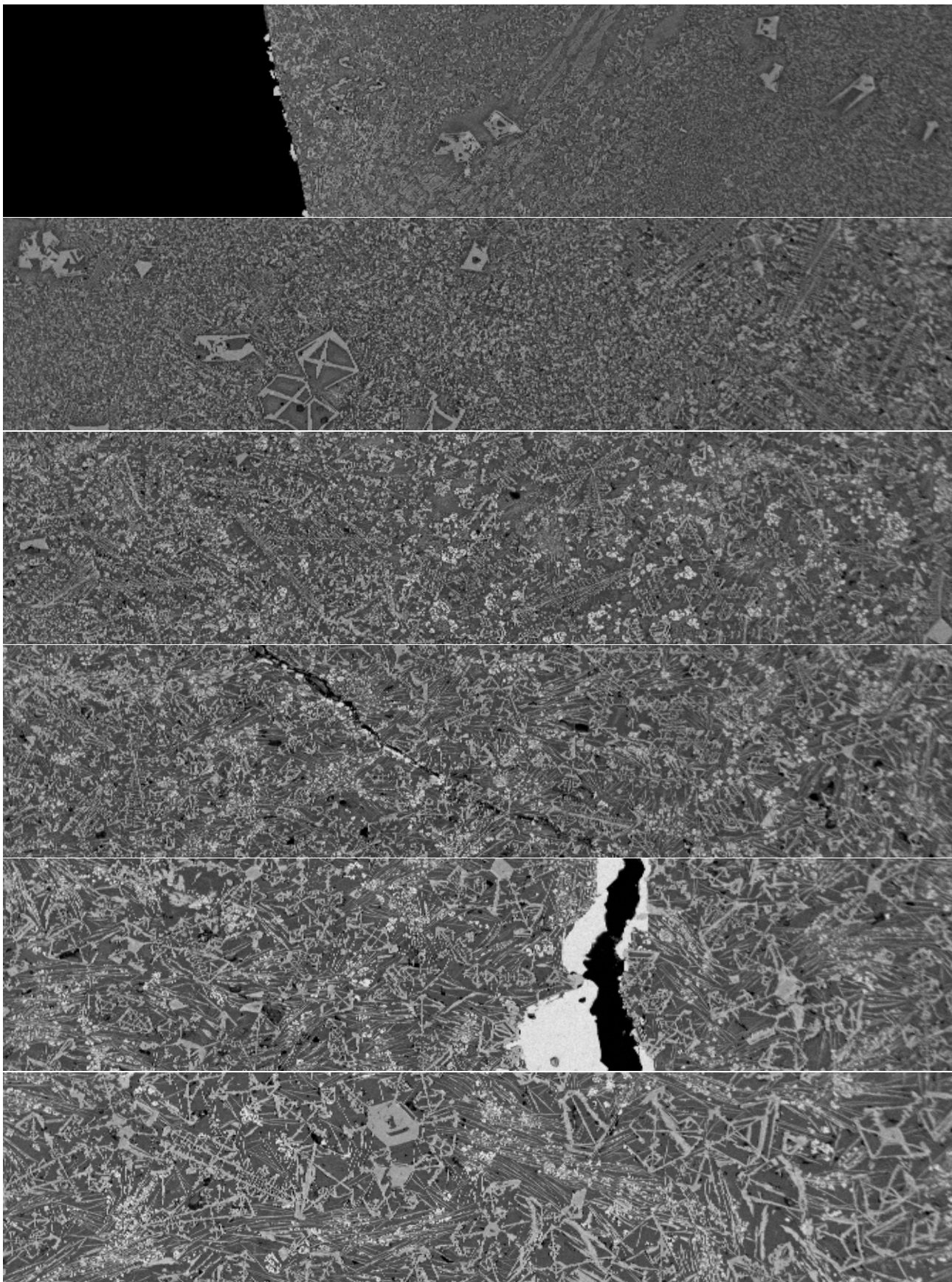
Electron Image 1

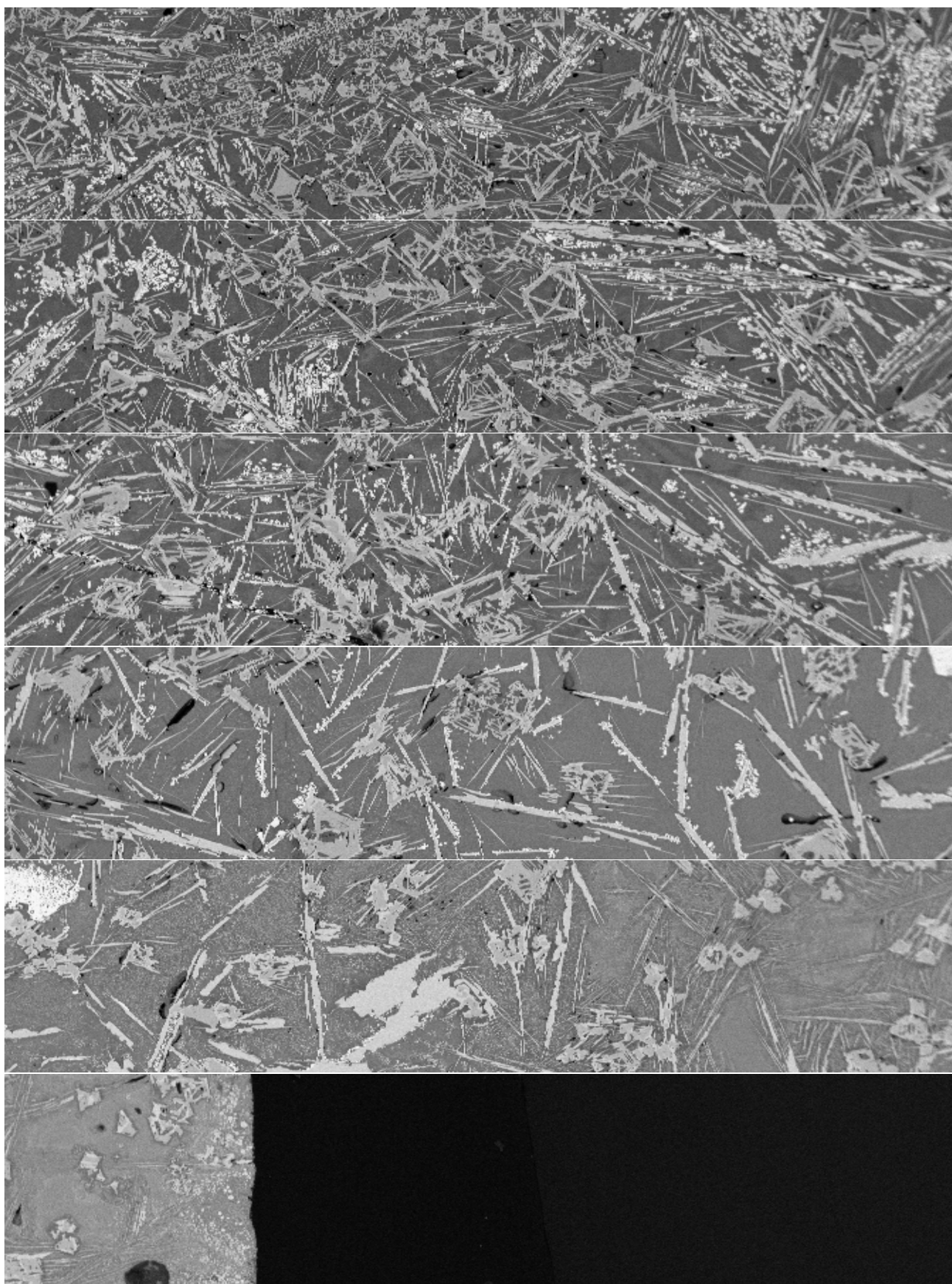
Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	27.35	1.66	0.90				52.37	14.33	96.62
Spectrum 2	Yes	28.77	2.01	0.83				53.76	13.80	99.18
Spectrum 3	Yes	22.10	0.15	0.91				36.32	49.01	108.50
Spectrum 4	Yes	22.11		0.90				36.60	49.13	108.75
Spectrum 5	Yes	38.80	1.00	4.29	20.83	3.39	3.66	9.34	20.13	101.44
Spectrum 6	Yes	37.89	0.97	4.25	20.93	3.22	3.53	8.52	22.66	101.96
Spectrum 7	Yes	44.68	1.12	5.22	25.20	3.99	4.60	8.30	8.21	101.31
Spectrum 8	Yes	46.18	1.10	5.33	26.52	4.34	4.04	7.46	6.08	101.06
Max.		46.18	2.01	5.33	26.52	4.34	4.60	53.76	49.13	
Min.		22.10	0.15	0.83	20.83	3.22	3.53	7.46	6.08	

All results in weight%

Liite 23: Näyte 2/192h panoraama





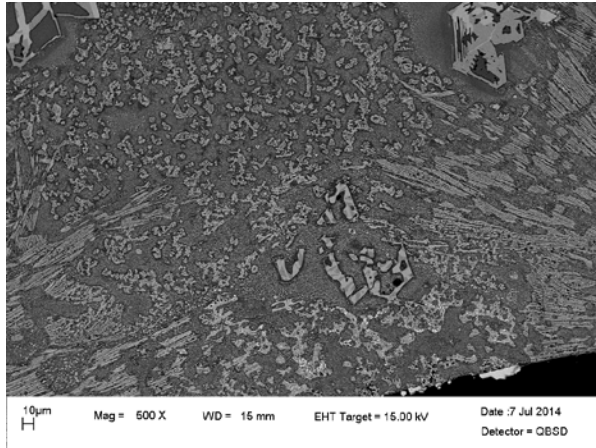
200µm

Mag = 100 X

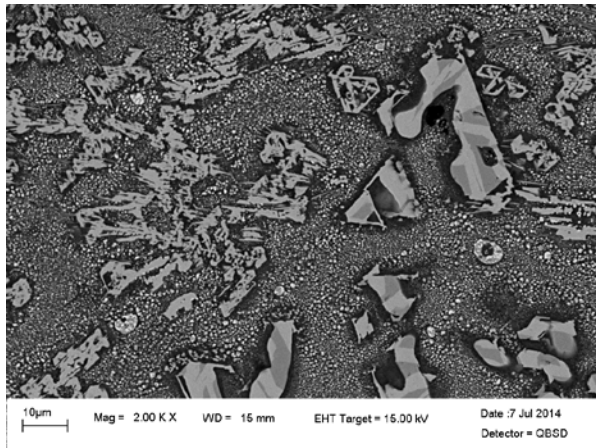
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

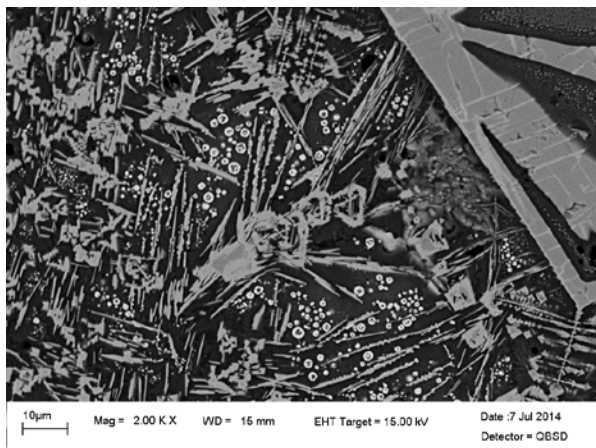
Liite 24: Näyte 2/192h lisäkuvat



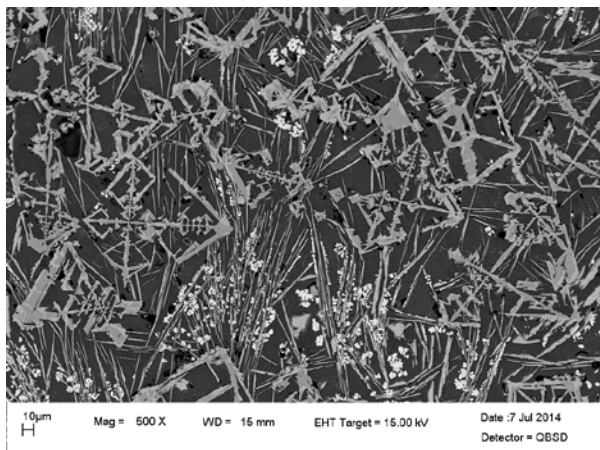
L 24, K 1: Näytteen 2/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä puolelta, 500x suurennos



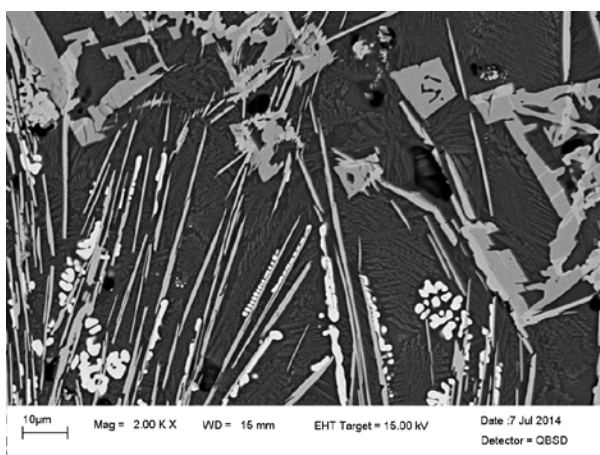
L 24, K 2: Näytteen 2/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä puolelta, 2000x suurennos



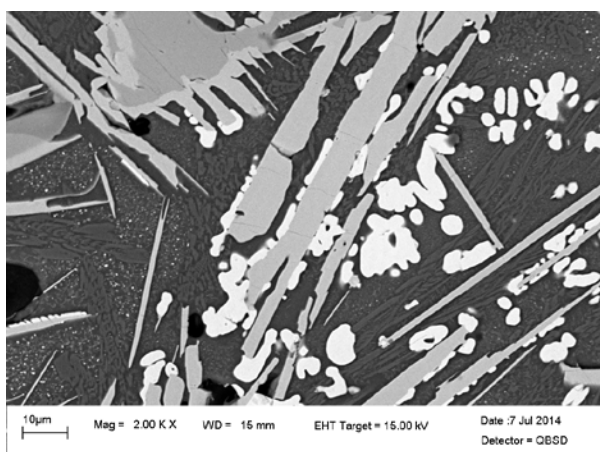
L 24, K 3: Näytteen 2/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 2000x suurennos



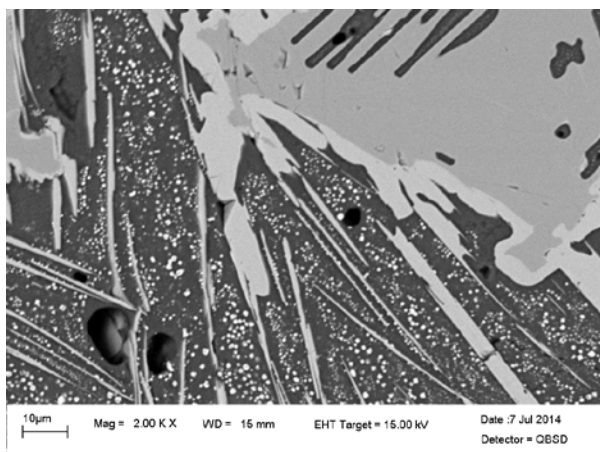
L 24, K 4: Näytteen 2/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 500x suurennos



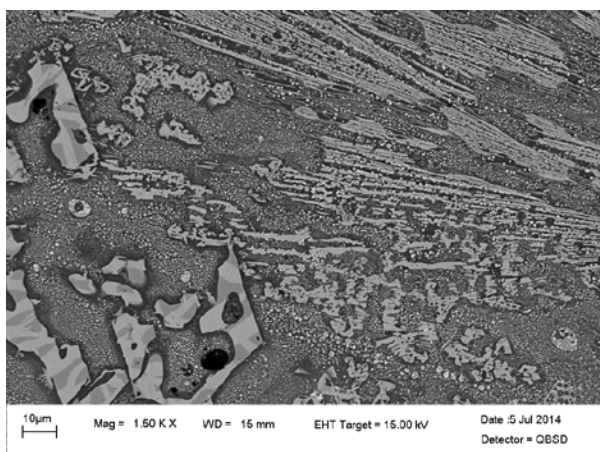
L 24, K 5: Näytteen 2/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 2000x suurennos



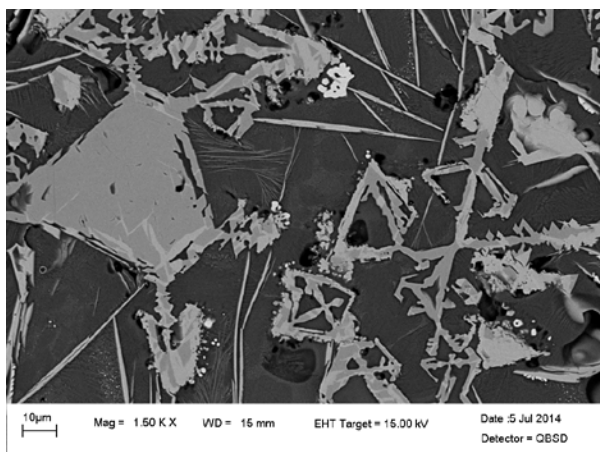
L 24, K 6: Näytteen 2/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 2000x suurennos



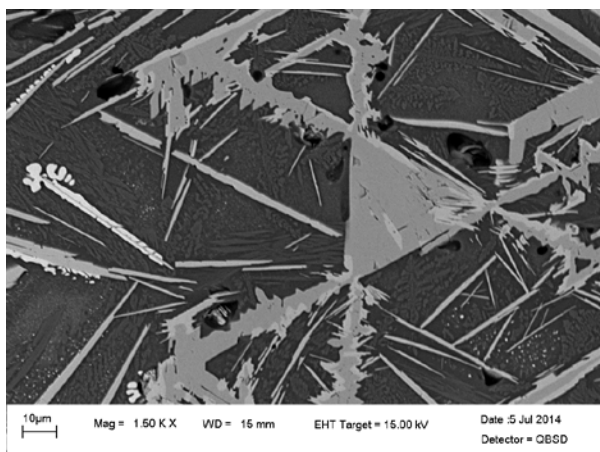
L 24, K 7: Näytteen 2/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos



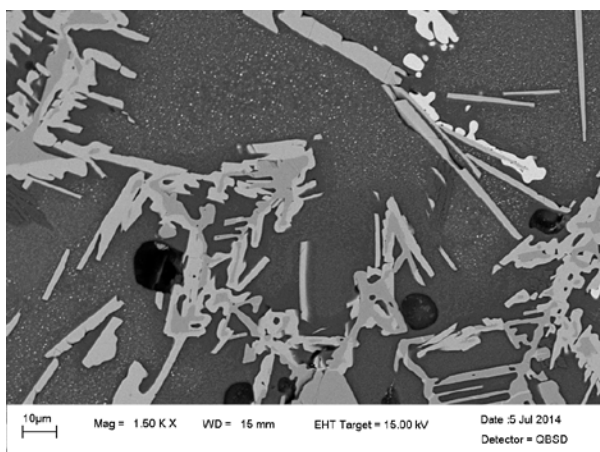
L 24, K 8: Kuvaa näytteen 2/192h kylmän pinnan kylmästä päästä, 1500x suurennos



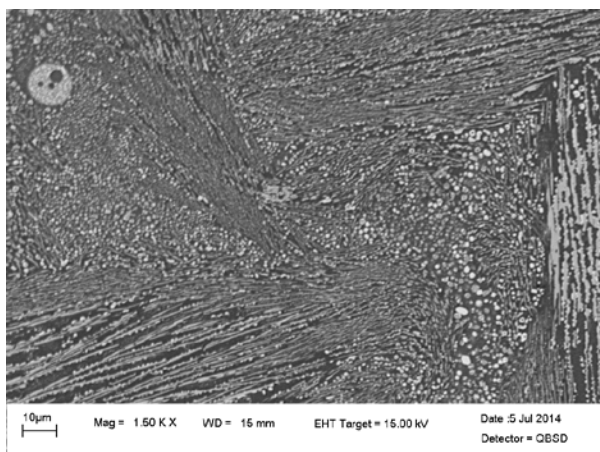
L 24, K 9: Kuvaa näytteen 2/192h kylmän pinnan kuumasta päästä, 1500x suurennos



L 24, K 10: Kuvaa näytteen 2/192h keskivaiheen kylmästä päästä, 1500x suurennos



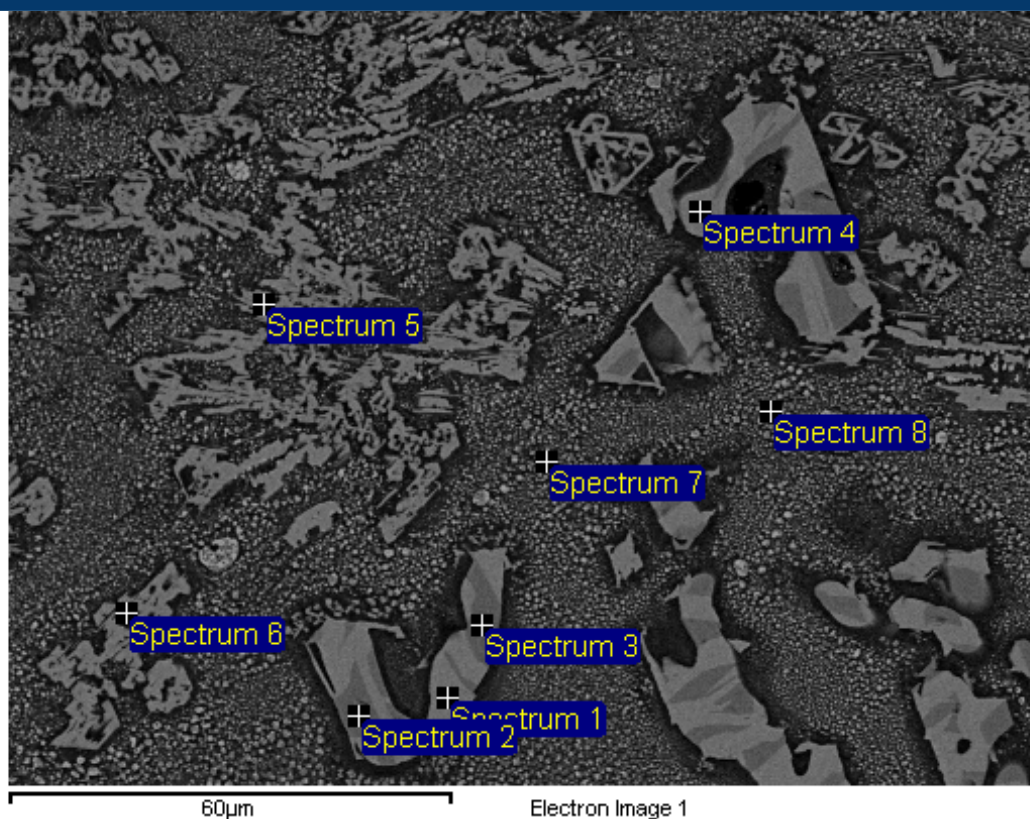
L 24, K 11: Kuvaa näytteen 2/192h keskivaiheen kuumasta päästä, 1500x suurennos



L 24, K 12: Kuvaa näytteen 2/192h kuumasta pinnasta, 1500x suurennos

Liite 25: Näyte 2/192h alkuaineanalyysit

Kylmän pinnan kylmä puoli

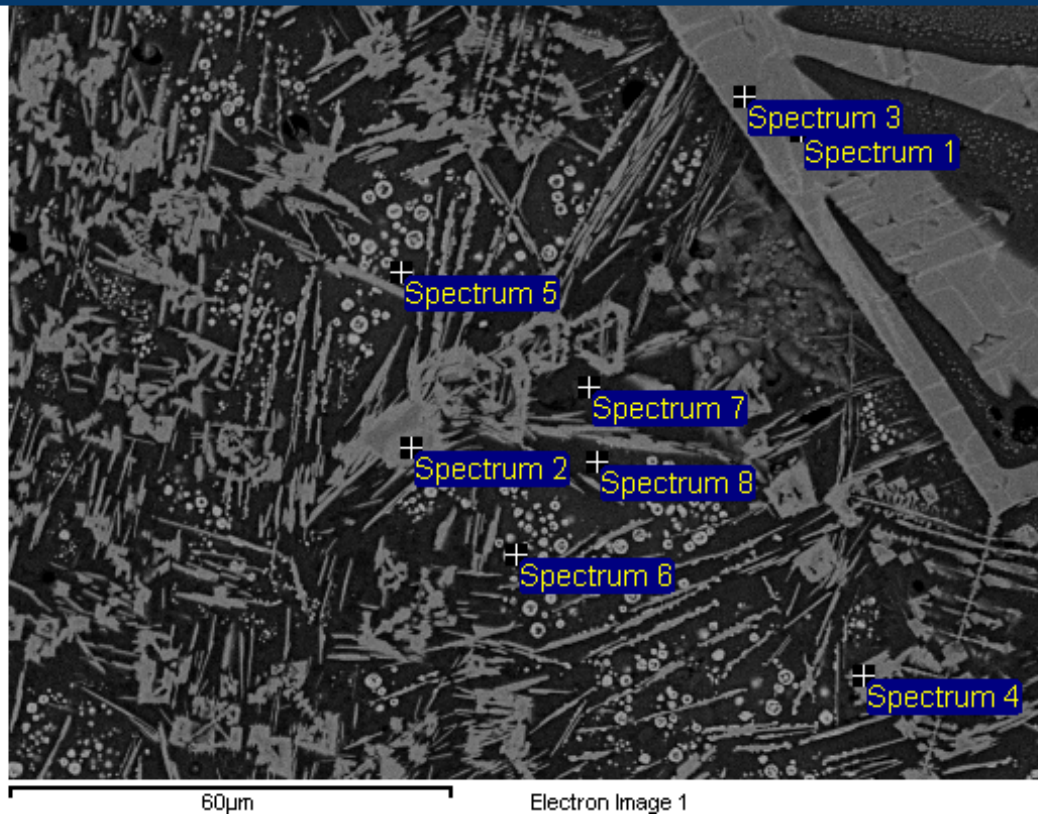


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Co	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	21.26		0.92			36.25		46.78	105.22
Spectrum 2	Yes	28.92	3.65	1.41			49.66	6.77	9.32	99.74
Spectrum 3	Yes	29.02	3.60	1.45	0.22	0.10	49.00	7.11	9.11	99.62
Spectrum 4	Yes	20.48		0.97			36.40		45.31	103.17
Spectrum 5	Yes	21.68		0.63	0.23		35.22		47.70	105.46
Spectrum 6	Yes	23.49	0.76	0.98	4.08	0.66	28.27		40.85	99.08
Spectrum 7	Yes	30.09	0.89	3.42	15.27	2.75	6.87	0.43	39.33	99.07
Spectrum 8	Yes	24.77	1.03	2.42	10.58	1.79	5.83	0.19	61.94	108.55
Max.		30.09	3.65	3.42	15.27	2.75	49.66	7.11	61.94	
Min.		20.48	0.76	0.63	0.22	0.10	5.83	0.19	9.11	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli

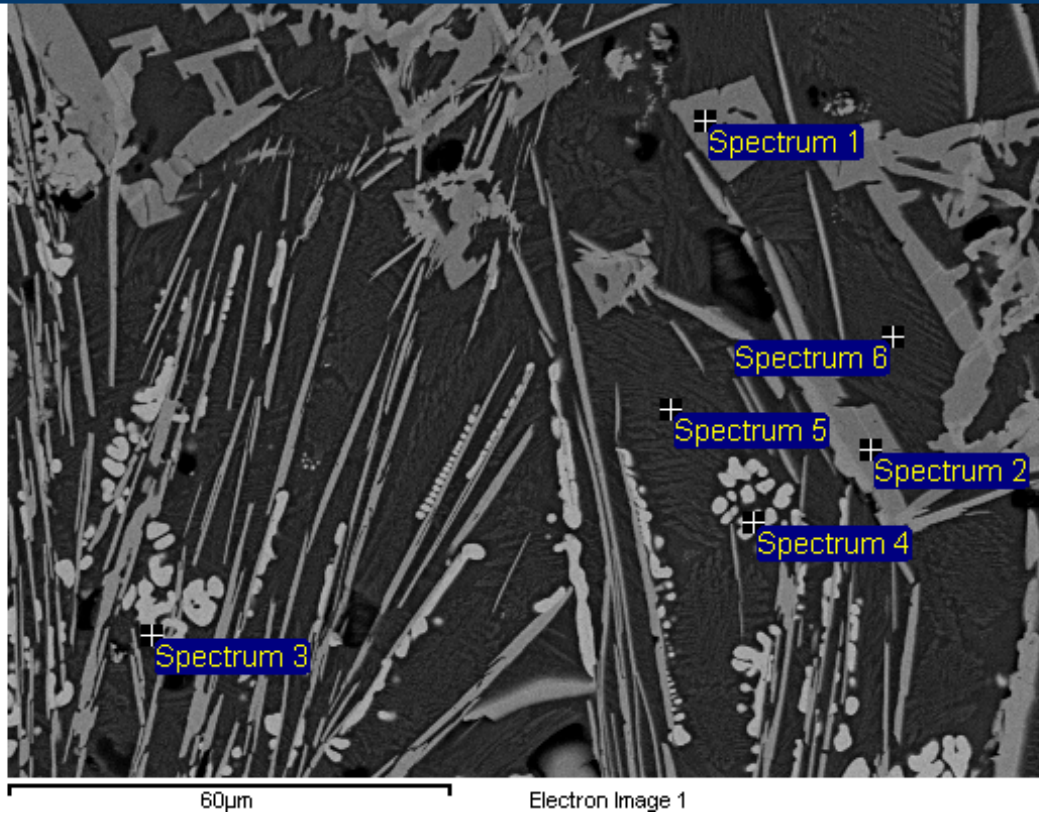


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	28.53	2.18	1.27			8.65	55.93	4.26	8.65	100.83
2	23.13	0.68	0.90	0.33	0.12	0.15	40.33	4.61	43.43	113.68
3	28.53	2.25	1.23	0.11			55.49	4.07	9.73	101.41
4	24.43	0.77	0.81				39.21		38.52	103.74
5	21.74	1.74	1.06	6.20	0.59	1.92	14.27		63.90	111.42
6	18.79	0.76	1.17	7.23	0.79	1.35	4.45		72.42	106.96
7	49.58	2.82	5.47	27.36	4.16	6.53	5.60	0.73	1.26	103.51
8	43.14	2.33	4.99	24.54	4.03	6.16	7.46	0.91	1.95	95.51

Keskivaiheen kylmä puoli

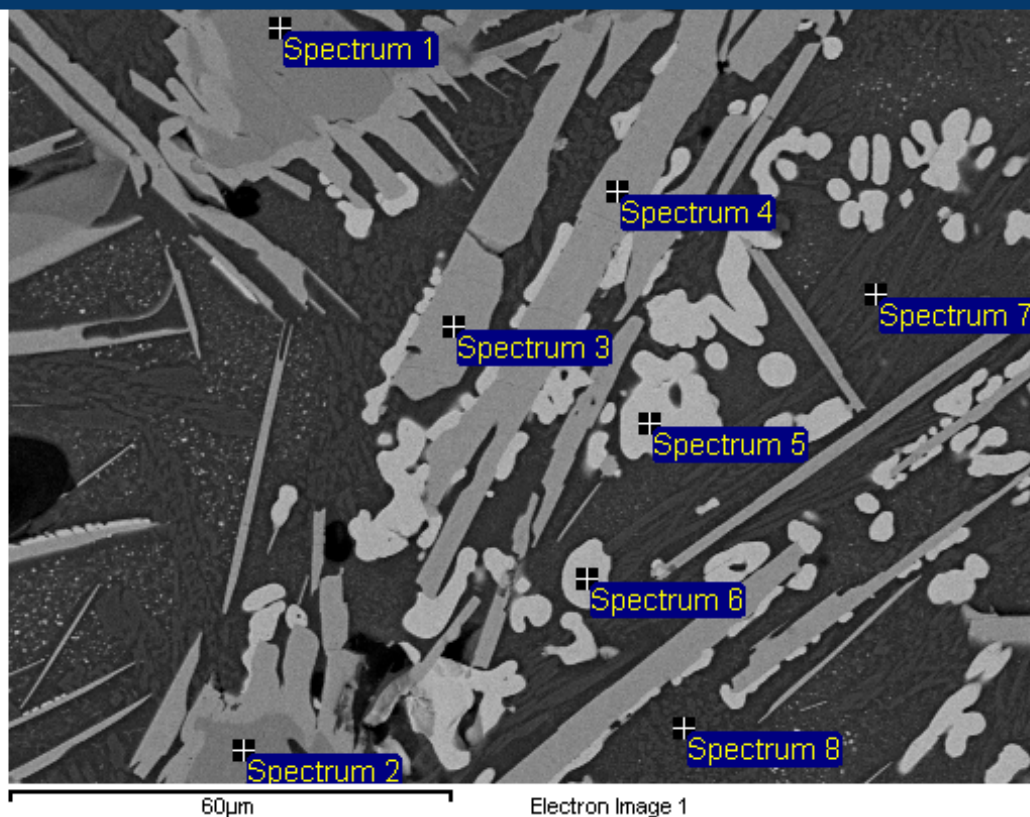


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	29.13	2.50	1.02				54.17	4.31	11.19	102.33
2	29.07	2.54	1.03				54.69	4.13	10.95	102.41
3	11.82			0.21			2.12		93.43	107.58
4	13.89		0.76	3.86	1.14	0.16	1.65		80.80	103.27
5	44.73	3.42	5.16	24.35	3.37	7.92	7.12	0.78	3.92	100.78
6	44.03	3.44	5.20	25.57	3.12	8.52	5.73	0.35	0.53	96.48

Keskivaiheen kuuma puoli

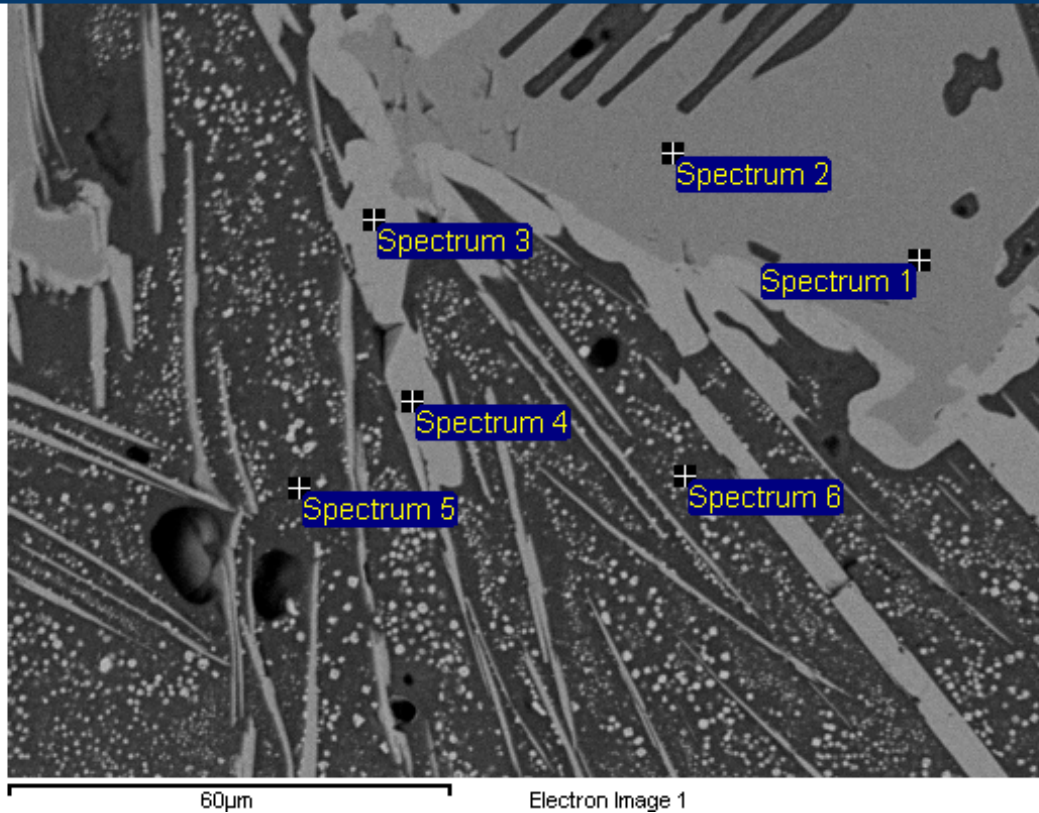


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	28.04	2.36	1.26				58.52	4.45	6.50	101.13
2	27.98	2.61	1.27	0.11			56.79	4.89	5.99	99.63
3	22.44	0.24	0.57				35.57		46.95	103.77
4	20.86	0.26	0.53				35.06		47.83	104.54
5	11.50						1.50		92.94	105.93
6	11.27						1.47		91.42	104.15
7	48.26	2.88	5.49	26.14	3.20	7.54	4.80	0.71	5.01	104.04
8	43.33	3.56	4.68	25.93	3.05	8.06	4.03	0.72	3.24	96.60

Kuuma pinta

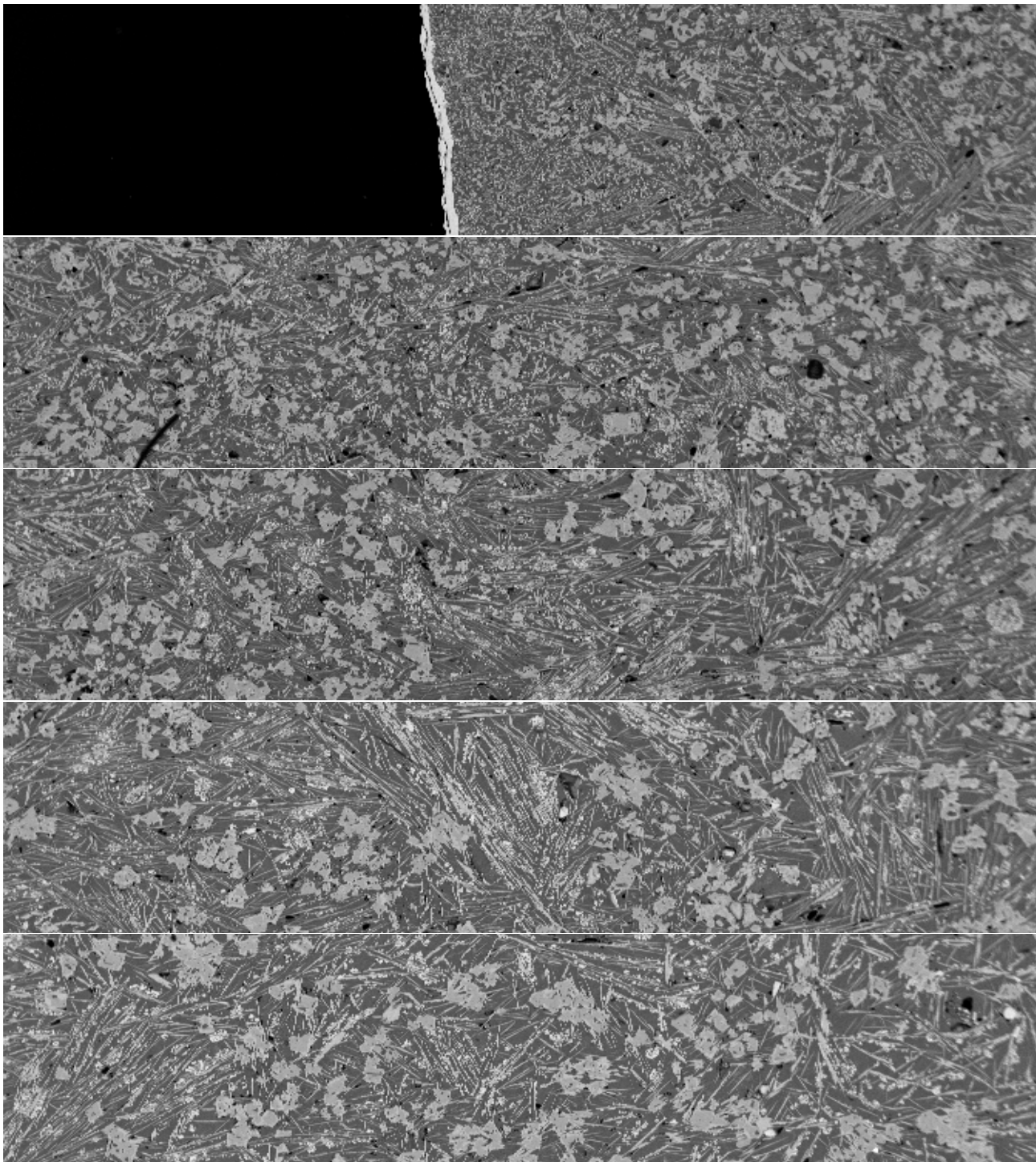


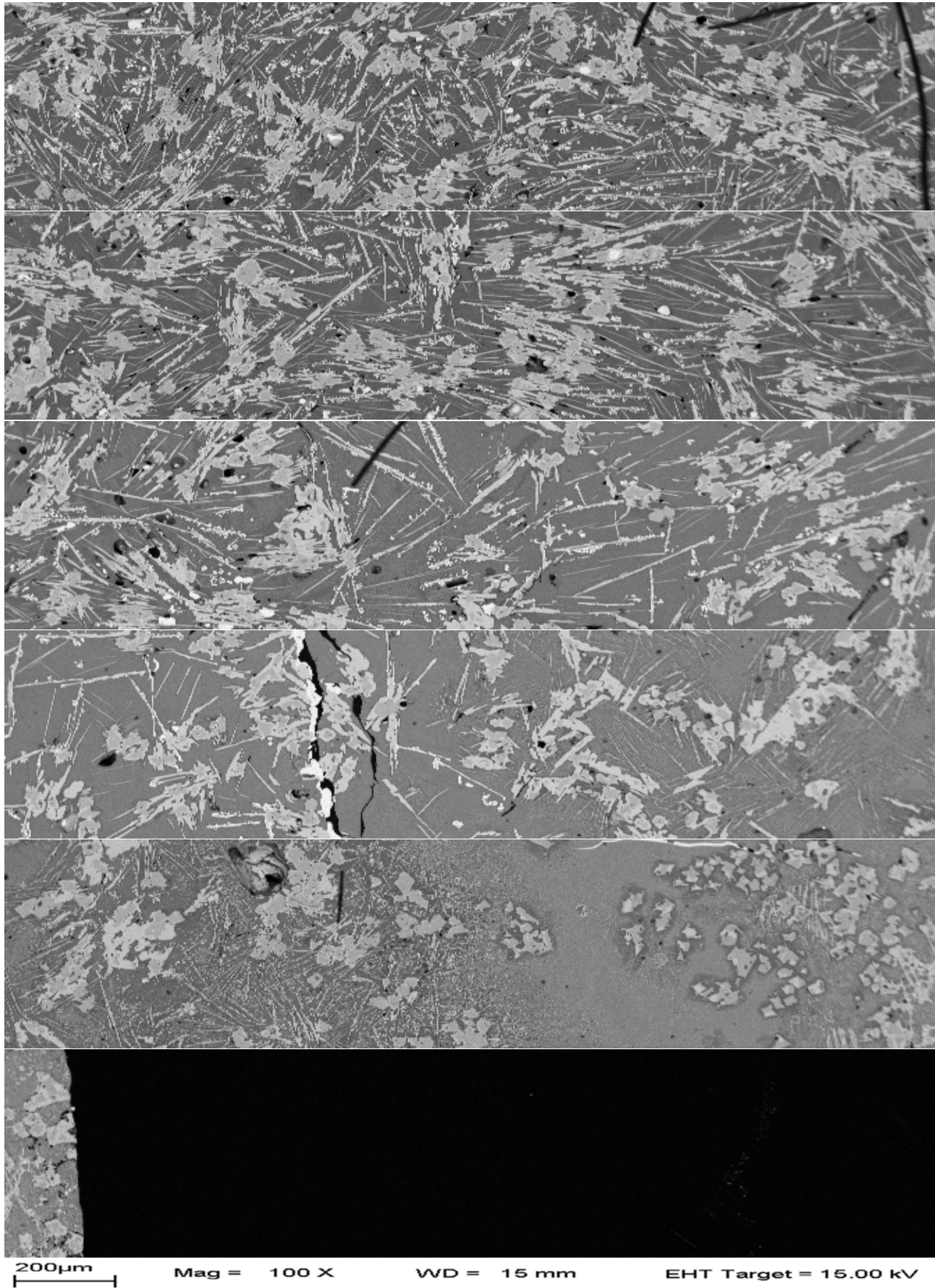
Processing option : All elements analysed

All results in weight%

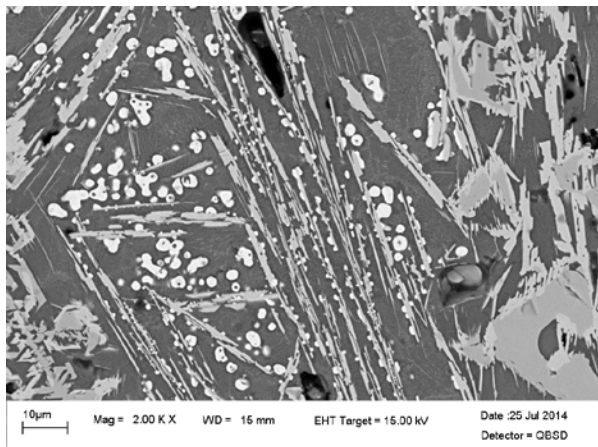
Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	27.95	2.26	1.43				54.77	3.76	9.81	99.98
2	28.19	2.27	1.47				55.69	3.69	10.15	101.45
3	20.58	0.25	0.76				35.25		47.22	104.06
4	20.42	0.27	0.75				34.74		46.91	103.09
5	43.63	2.85	4.77	23.00	3.53	3.97	3.19	0.64	21.46	107.04
6	38.16	2.08	4.08	21.05	3.87	4.23	4.67	0.82	12.06	91.03

Liite 26: Näyte 3/192h panoraama

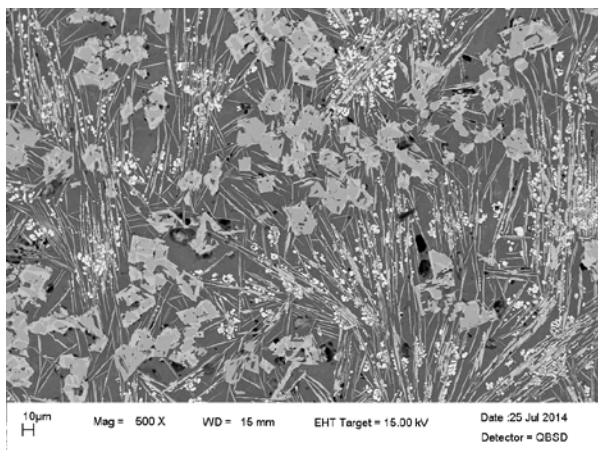




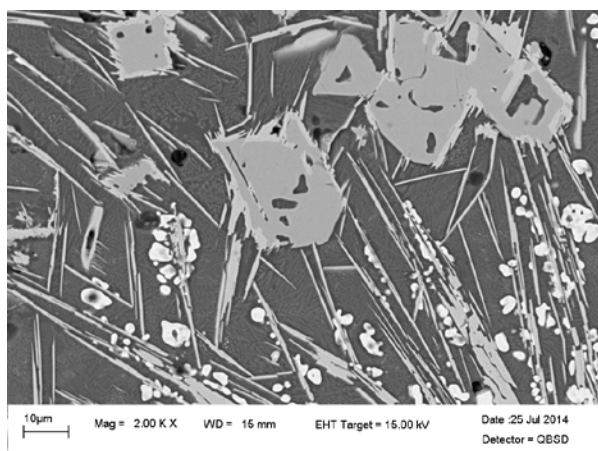
Liite 27: Näyte 3/192h lisäkuvat



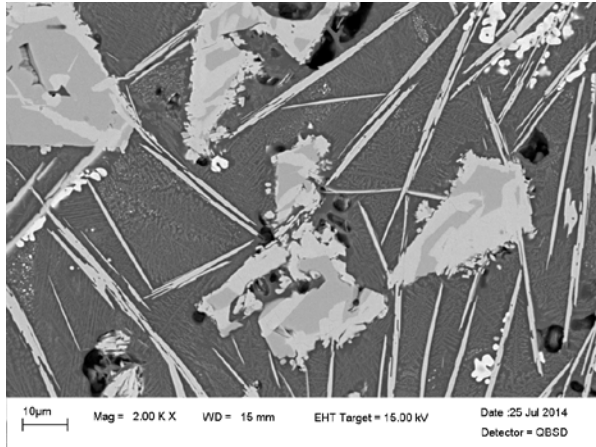
L 27, K 1: Näytteen 3/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 2000x suurennos



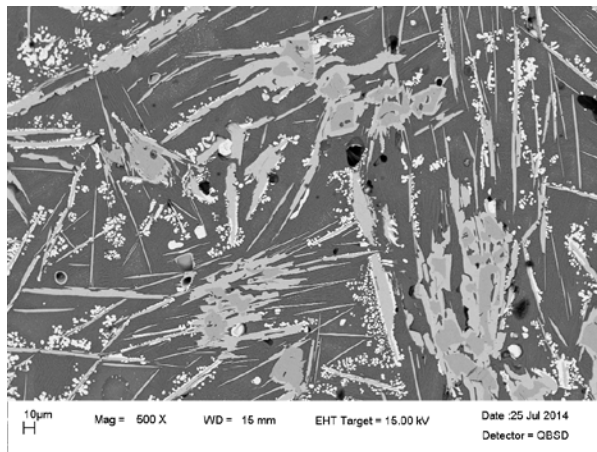
L 27, K 2: Näytteen 3/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 500x suurennos



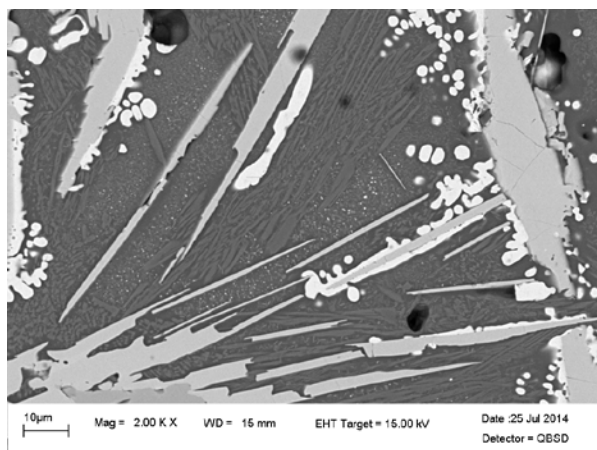
L 27, K 3: Näytteen 3/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 2000x suurennos



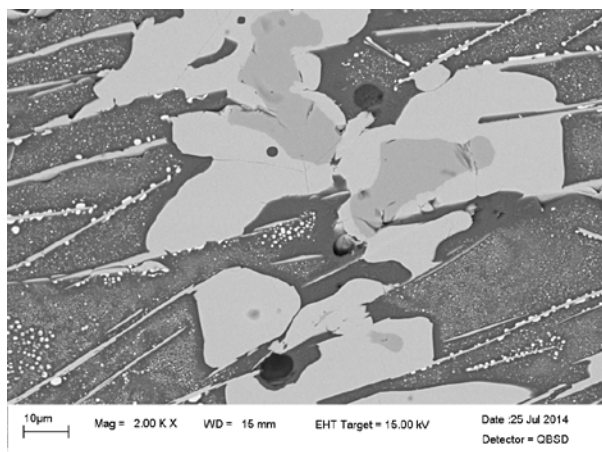
L 27, K 4: Näytteen 3/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 2000x suurennos



L 27, K 5: Näytteen 3/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 500x suurennos



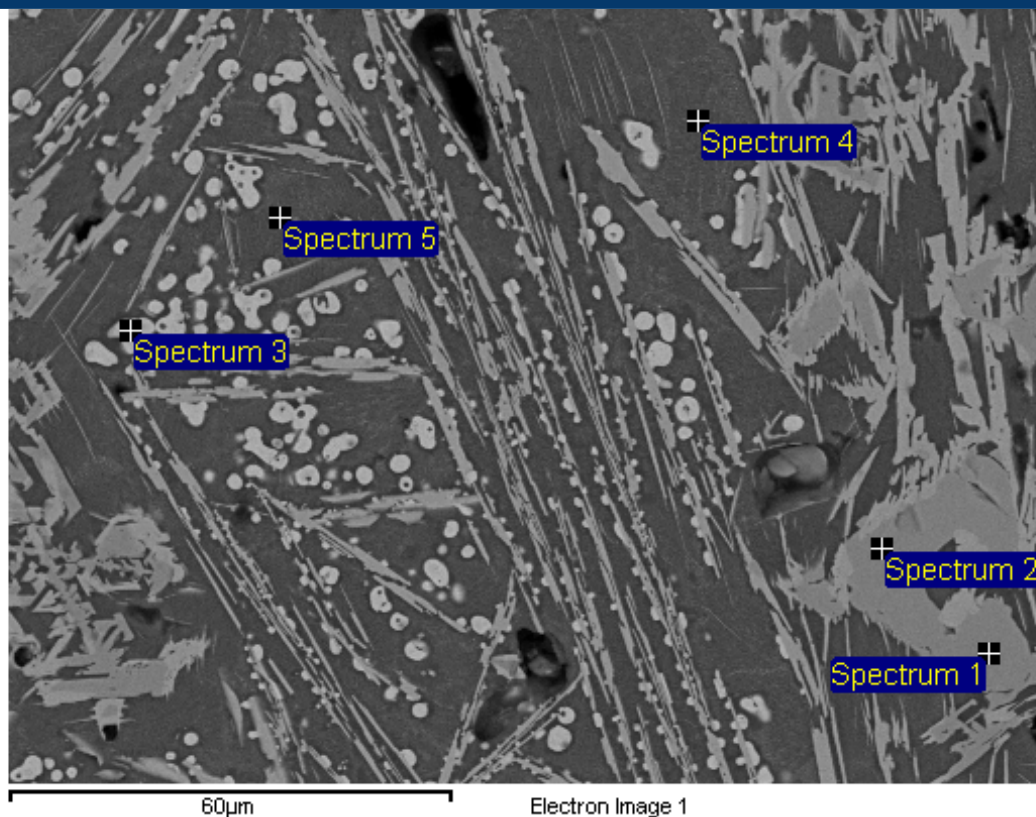
L 27, K 6: Näytteen 3/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 2000x suurennos



L 27, K 7: Näytteen 3/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 28: Näyte 3/192h alkuaineanalyysit

Kylmän pinnan kylmä reuna

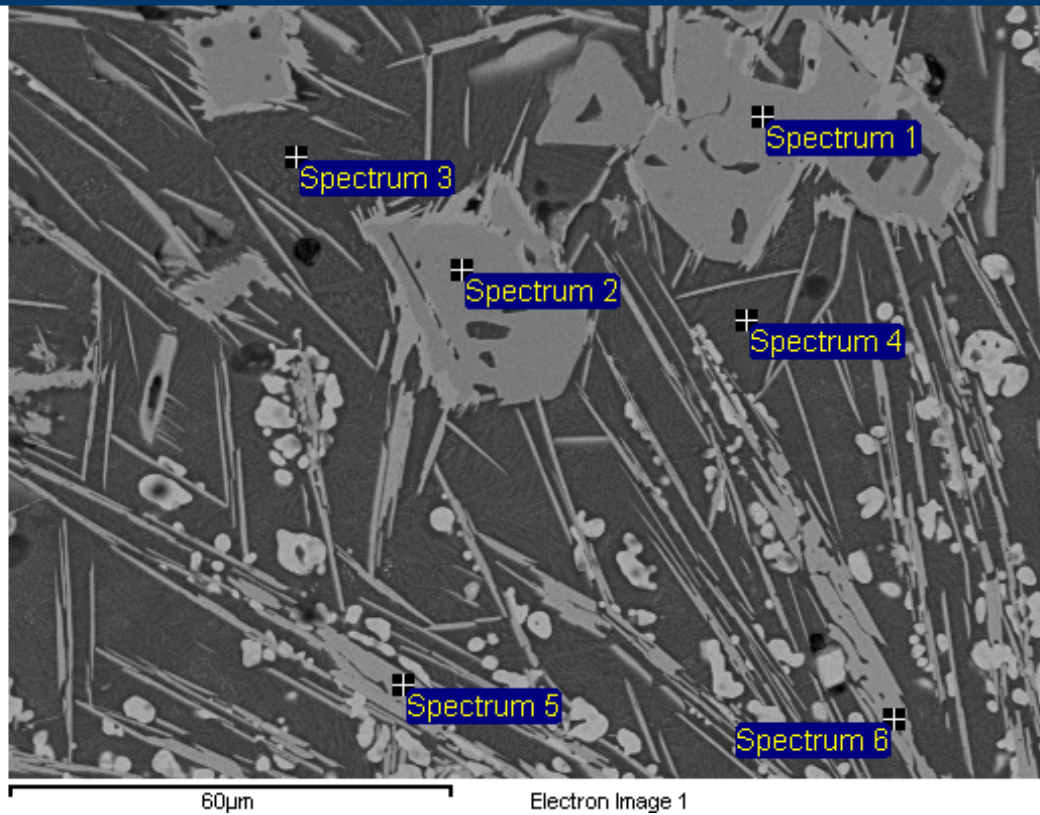


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	30,3	2,19	1,3	0,12			54,1	4,37	10,91	103,29
2	29,31	2,17	1,24				53,79	4,33	10,62	101,45
3	11,24			0,32			2,13		91,34	105,03
4	45,22	2,11	5,32	23,81	3,51	5,13	8,71		9,97	103,78
5	46,87	3,45	4,67	22,89	2,76	8,75	8,52	1,34	4,47	103,71

Kylmän pinnan kuuma puoli

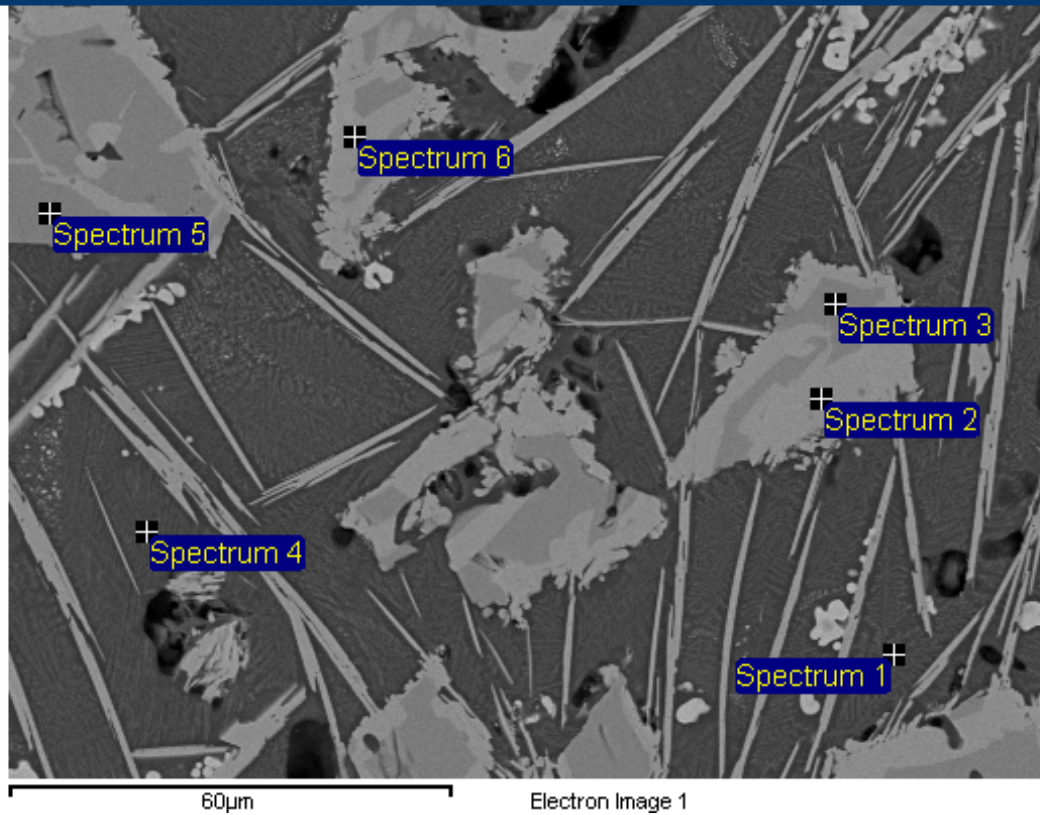


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe	Co	Cu	Total
1	29,95	2,19	1,27				0,65	56,21	4,32	8,76	103,36
2	30,09	2,13	1,33	0,15			1,49	54,6	4,17	8,5	102,47
3	45,9	2,99	5,38	26,43	3,42	7,3		4,02	0,69	0,88	97,02
4	48,5	3,4	5,29	25,37	3,06	8,46		5,75	0,88	1,98	102,7
5	22,6	0,22	0,53	0,12				34,26		48,88	106,61
6	22,63	0,2	0,63					34,87		48,89	107,22

Keskivaiheen kylmä puoli

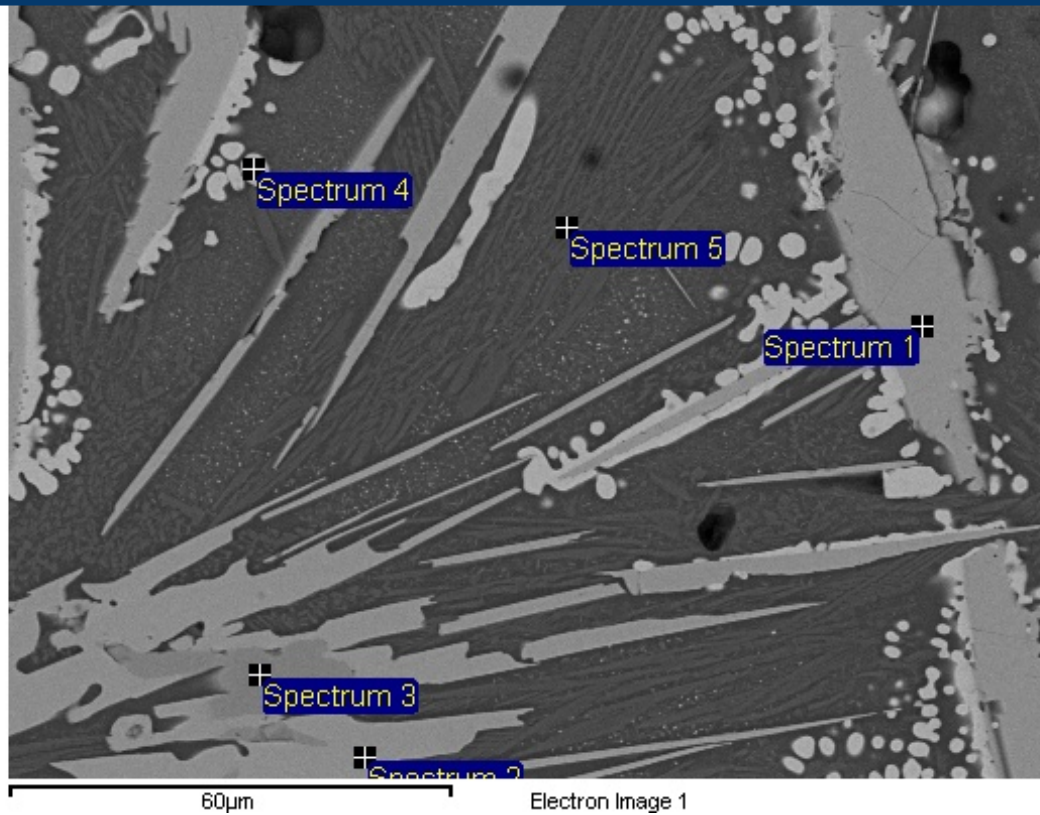


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	51,09	3,79	5,19	26,26	3,28	8,16	5,42	0,73	1,87	105,8
2	22,19	0,16	1,02				35,76		48,25	107,38
3	30,23	2,75	1,31				55,8	5,4	5,94	101,43
4	46,81	3,34	5,32	26,05	2,99	8,15	4,98	0,69	1,04	99,37
5	30,21	3,14	1,19				55,81	6,48	5,5	102,34
6	22,5	0,11	1,05	0,1			37,03		48,45	109,25

Keskivaiheen kuuma puoli

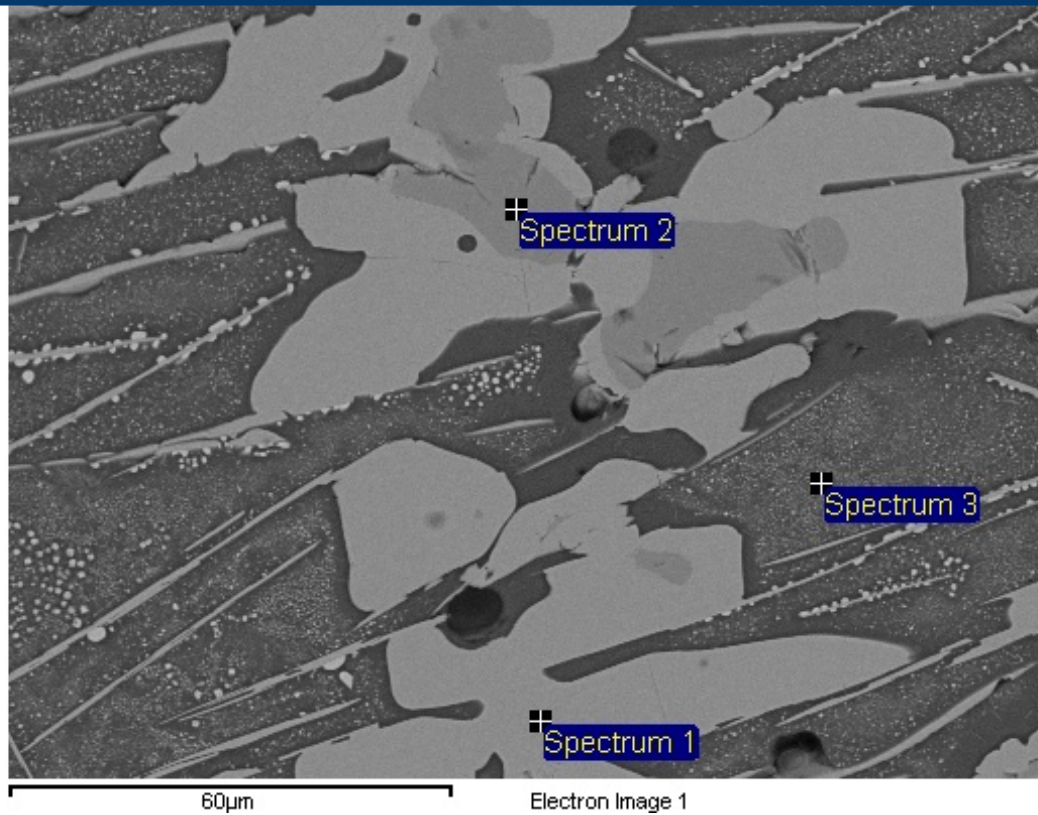


Processing option : All elements analysed

All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	21,22	0,17	0,81				34,57		46,73	103,5
2	22	0,22	0,61				36,3		48,29	107,42
3	29,3	2,28	1,29				58,57	4,5	6,12	102,05
4	11,48			0,1			1,61		91,87	105,05
5	45,86	4,05	4,69	24,97	2,99	8,5	4,55	1,16	1,81	98,59

Kuuma pinta

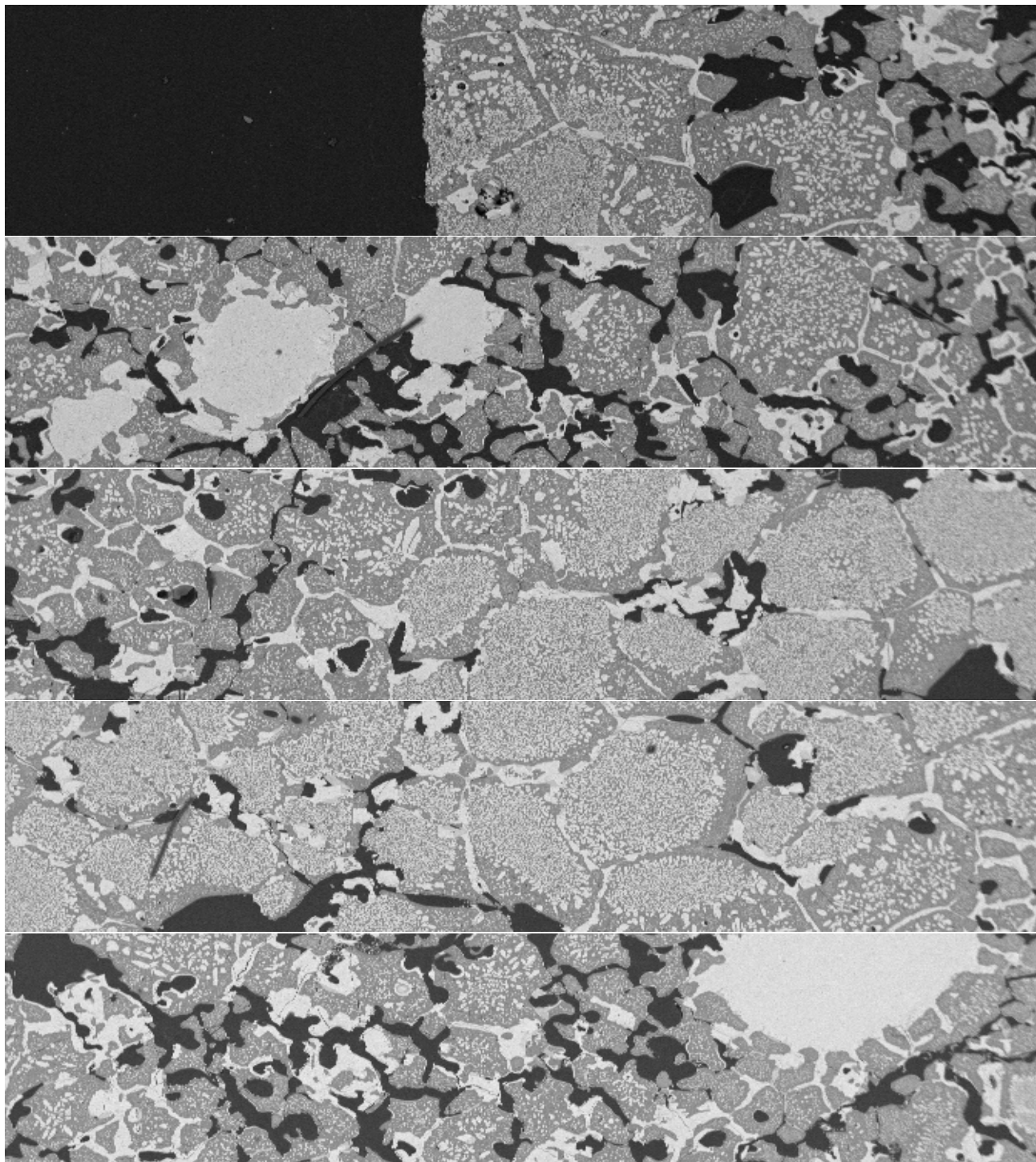


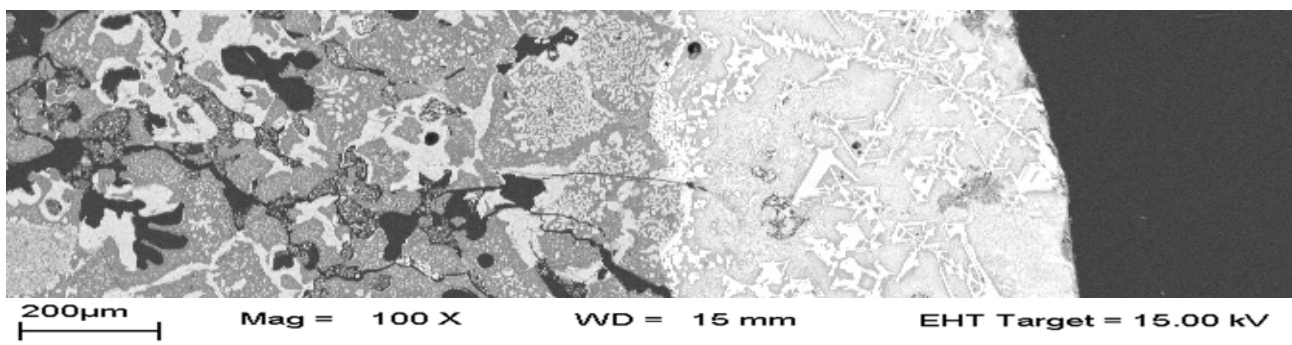
Processing option : All elements analysed

All results in weight%

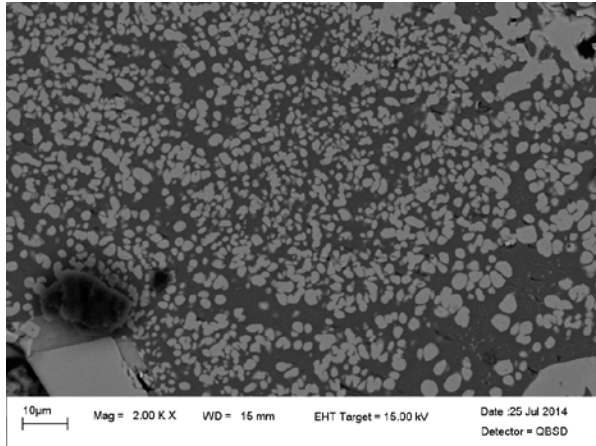
Spectrum	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Co	Cu	Total
1	21,45	0,19	0,73				35,78		48,09	106,23
2	29,19	2,14	1,35	0,09			55,33	3,9	10,04	102,05
3	38,63	2,07	3,88	21,44	3,27	4,6	5,34	0,98	15,81	96,01

Liite 29: Näyte 4/192h panoraama

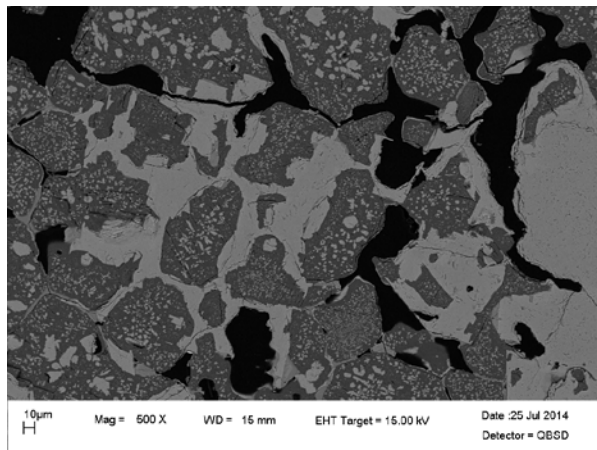




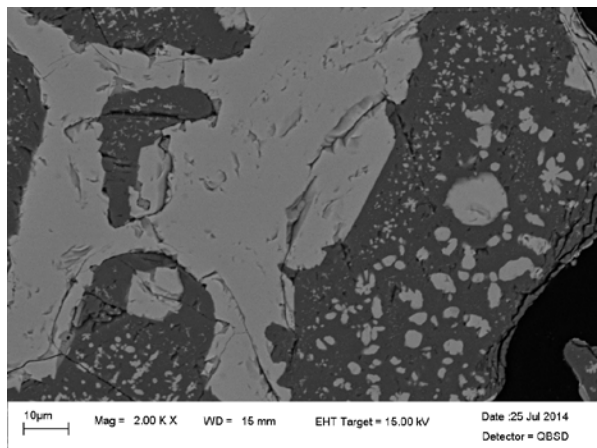
Liite 30: Näyte 4/192h lisäkuvat



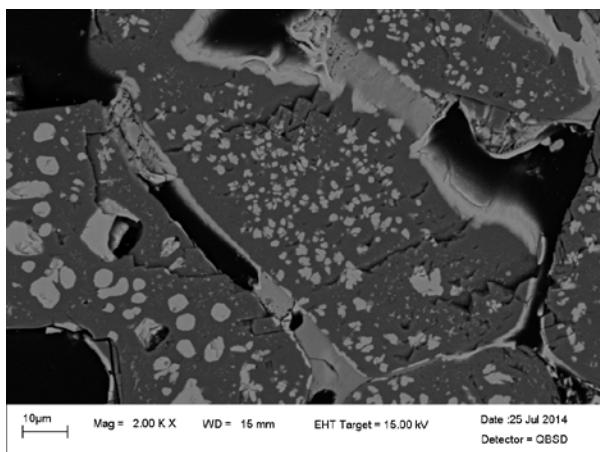
L 30, K 1: Näytteen 4/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 2000x suurennos



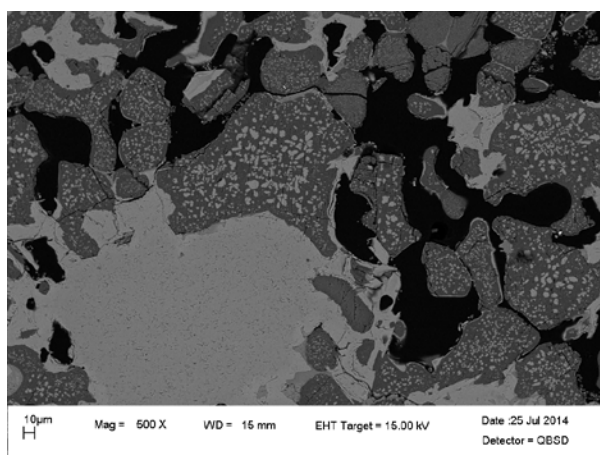
L 30, K 2: Näytteen 4/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 500x suurennos



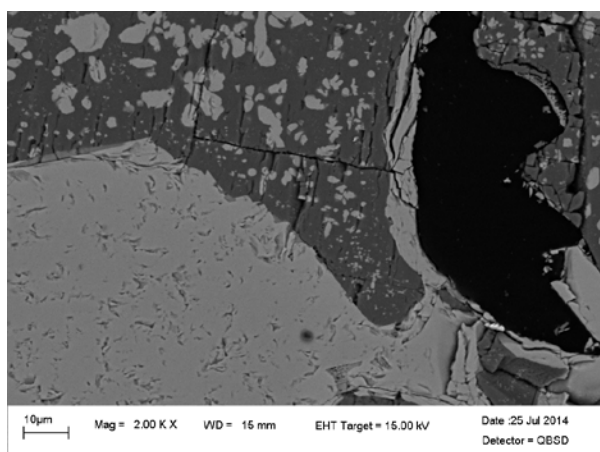
L 30, K 3: Näytteen 4/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 2000x suurennos



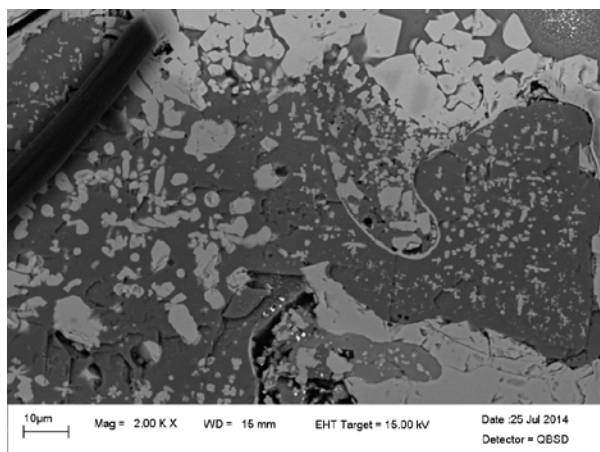
L 30, K 4: Näytteen 4/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä pinnalta, 2000x suurennos



L 30, K 5: Näytteen 4/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta pinnalta, 500x suurennos



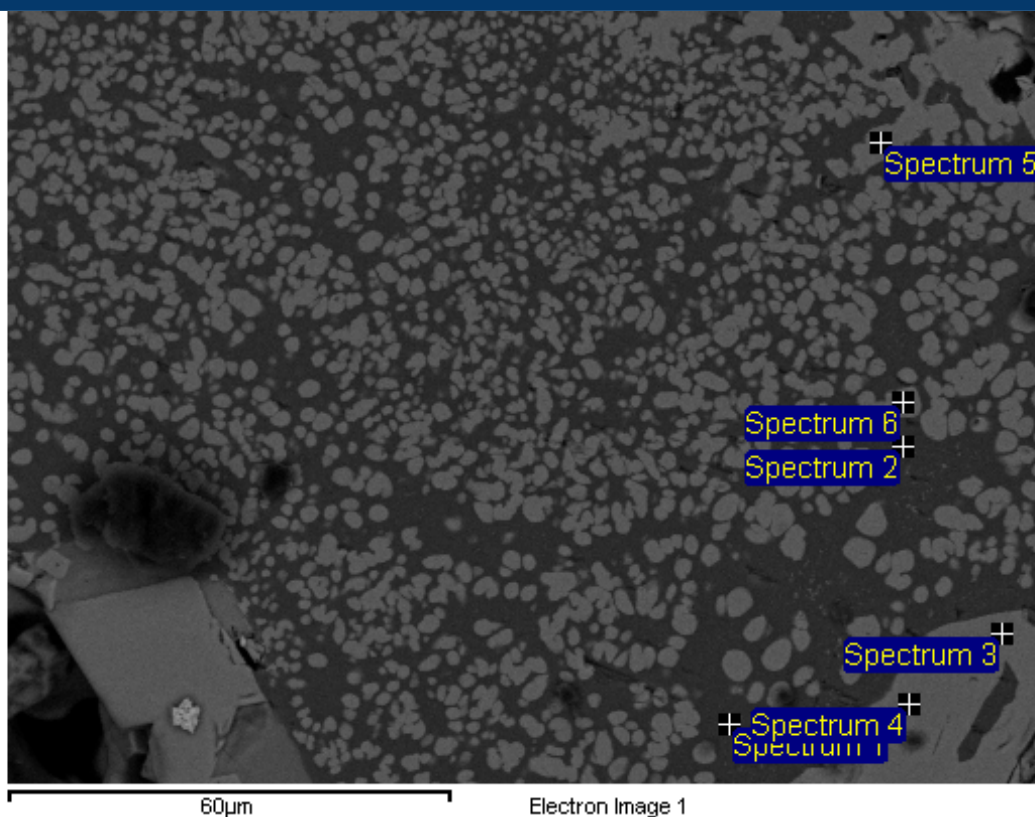
L 30, K 6: Näytteen 4/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta pinnalta, 2000x suurennos



L 30, K 7: Näytteen 4/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 31: Näyte 4/192h alkuaineanalyysit

Kylmän pinnan kylmä reuna

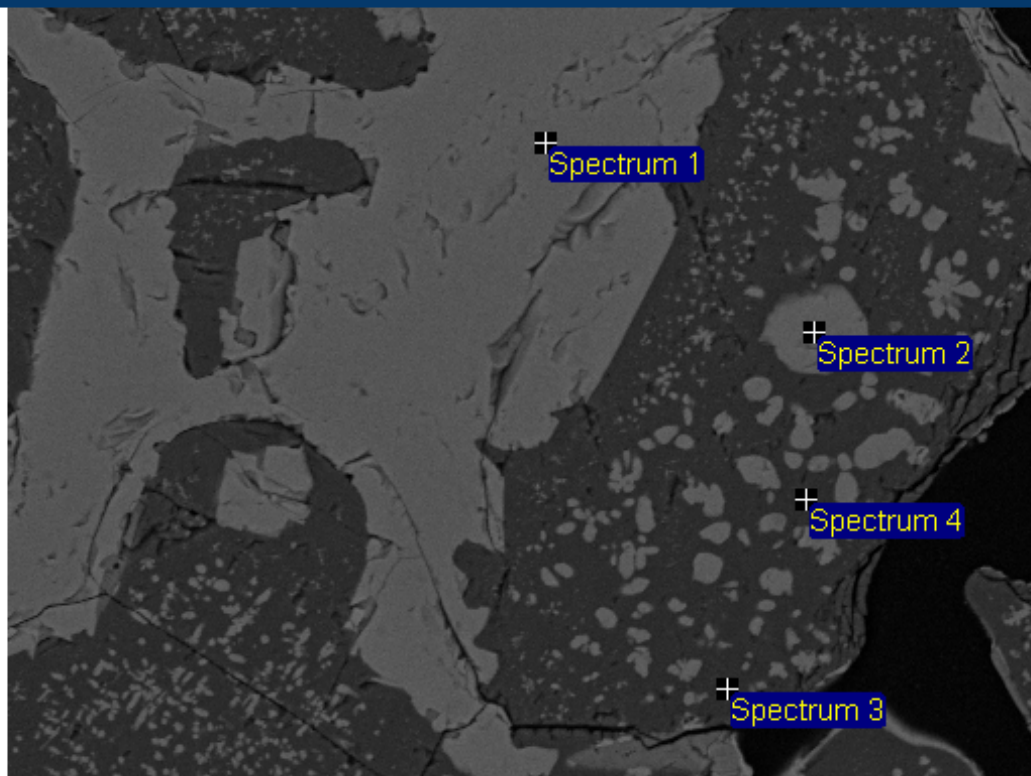


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Cr	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	40.41	60.86		1.10	1.50	103.86
Spectrum 2	Yes	41.15	62.17		1.07	2.01	106.41
Spectrum 3	Yes	36.57	14.11	7.20	28.54	14.78	101.20
Spectrum 4	Yes	38.08	14.32	8.05	29.78	12.94	103.17
Spectrum 5	Yes	38.14	14.37	7.05	29.78	13.52	102.86
Spectrum 6	Yes	38.32	14.56	6.83	28.66	15.64	104.01
Max.		41.15	62.17	8.05	29.78	15.64	
Min.		36.57	14.11	6.83	1.07	1.50	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli



60µm

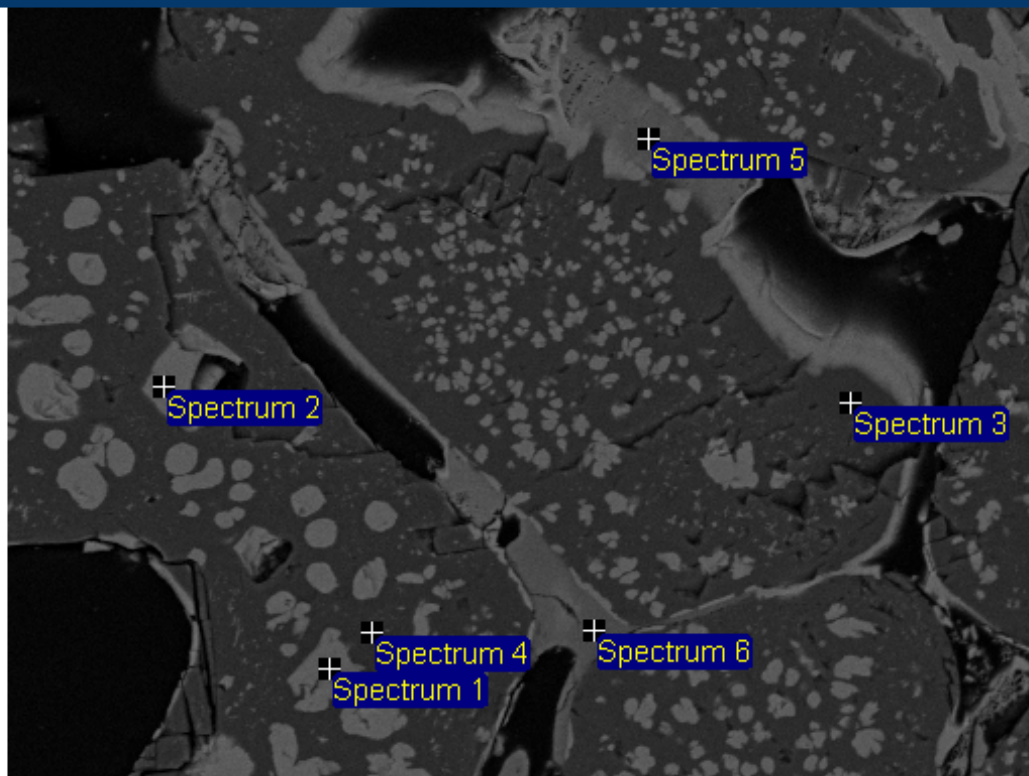
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Cr	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	37.89	14.54	8.03	33.57	9.41	103.45
Spectrum 2	Yes	42.15	15.84	7.18	24.34	20.81	110.31
Spectrum 3	Yes	42.67	63.67		0.82	2.04	109.20
Spectrum 4	Yes	38.96	59.73		0.89	1.49	101.07
Max.		42.67	63.67	8.03	33.57	20.81	
Min.		37.89	14.54	7.18	0.82	1.49	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



70µm

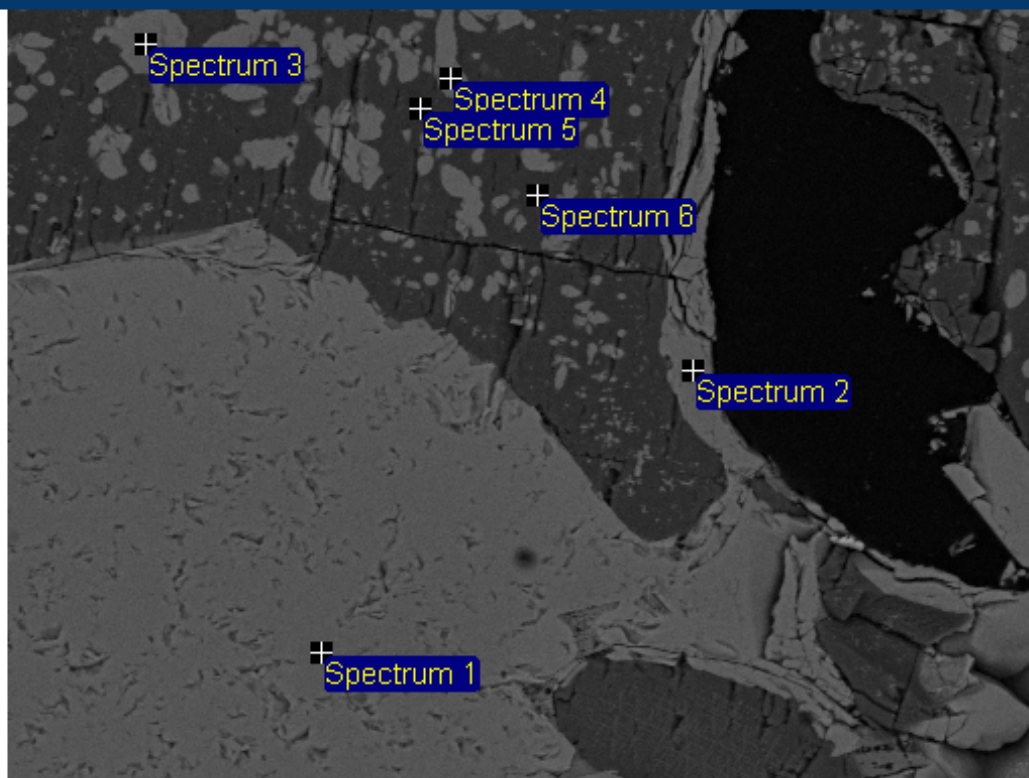
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	36.94	14.22	6.82	0.44	0.11	23.83	19.46	101.82
Spectrum 2	Yes	38.98	14.81	7.67	0.12	0.16	21.92	21.81	105.46
Spectrum 3	Yes	41.26	62.02		0.19		0.97	1.88	106.31
Spectrum 4	Yes	39.95	61.88		0.14	0.09	0.72	1.56	104.32
Spectrum 5	Yes	36.75	7.00	0.14	14.33	33.42	0.93	0.70	93.27
Spectrum 6	Yes	43.09	8.38	0.09	16.04	34.07	0.57	0.37	102.62
Max.		43.09	62.02	7.67	16.04	34.07	23.83	21.81	
Min.		36.75	7.00	0.09	0.12	0.09	0.57	0.37	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



60µm

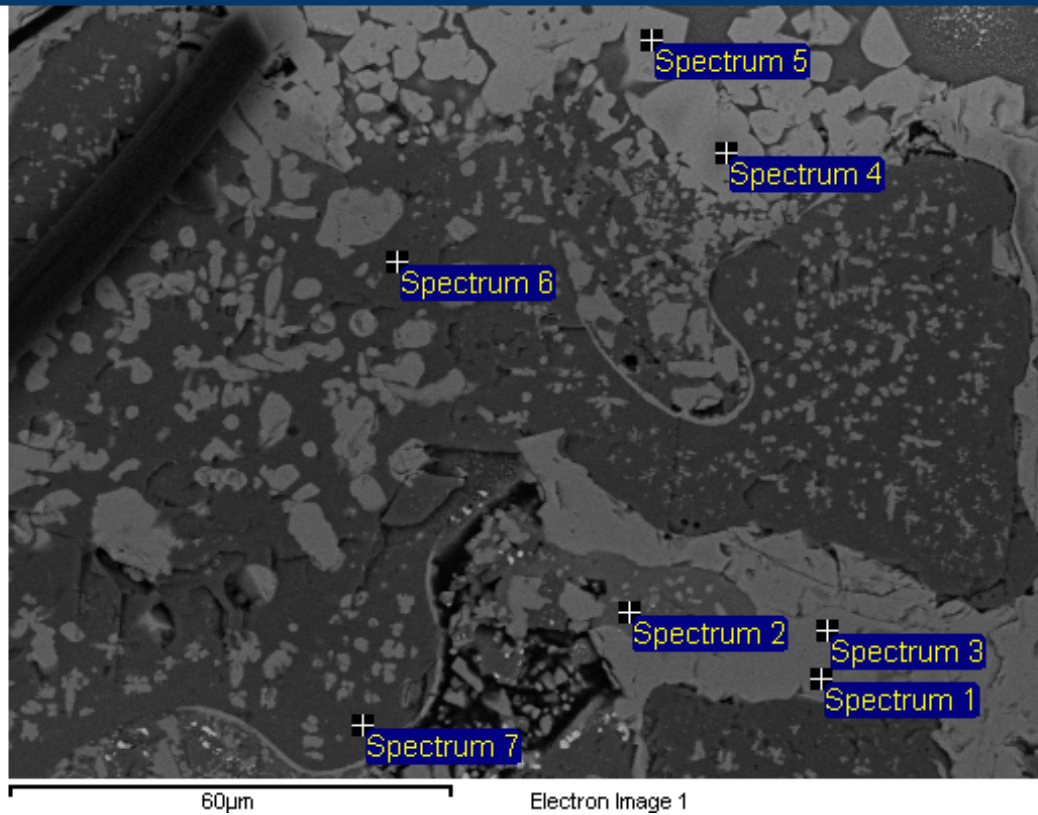
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Cr	Fe	Total
Spectrum 1	Yes	38.51	14.25	9.15	36.16	6.27	104.34
Spectrum 2	Yes	35.60	14.01	7.53	27.56	14.55	99.25
Spectrum 3	Yes	36.79	14.38	7.33	25.29	18.26	102.04
Spectrum 4	Yes	37.83	14.84	6.84	24.31	19.85	103.67
Spectrum 5	Yes	40.41	61.76		0.85	1.38	104.40
Spectrum 6	Yes	40.34	61.15	0.11	1.14	2.06	104.81
Max.		40.41	61.76	9.15	36.16	19.85	
Min.		35.60	14.01	0.11	0.85	1.38	

All results in weight%

Kuuma pinta

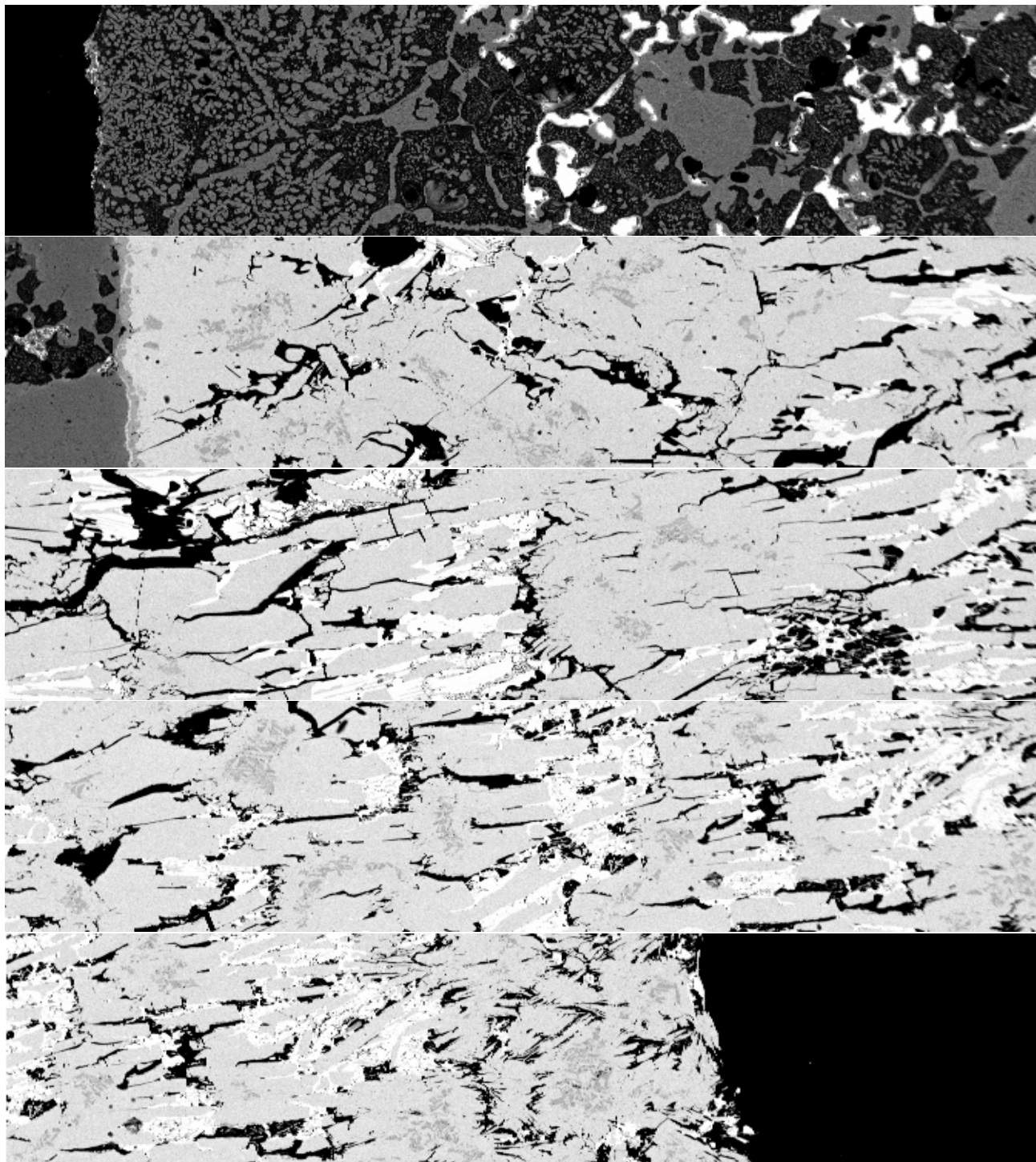


Processing option : All elements analysed

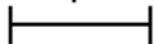
All results in weight%

Spectrum	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Co	Cu	Total
1	38,57	14,78	8,34		0,2	27,68	14,76			104,33
2	42,21	16,95	0,09	16,85	22,16	0,49	0,58		1,35	100,67
3	36,32	14,02	8,25		0,18	27,71	14,36			100,83
4	32,55	7,22	5,24			21,38	23,67	2,95	8,75	101,77
5	31,34	5,45	2,01			4,56	45,89	2,86	12,37	104,49
6	40,86	61,13	0,08	0,11		1,1	2,07		2,16	107,51
7	37,62	56,73		0,1		0,99	1,74		5,41	102,59

Liite 32: Näyte 5/192h panoraama



200µm

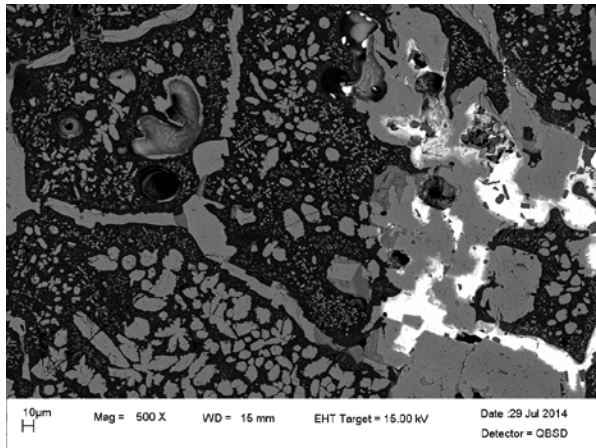


Mag = 100 X

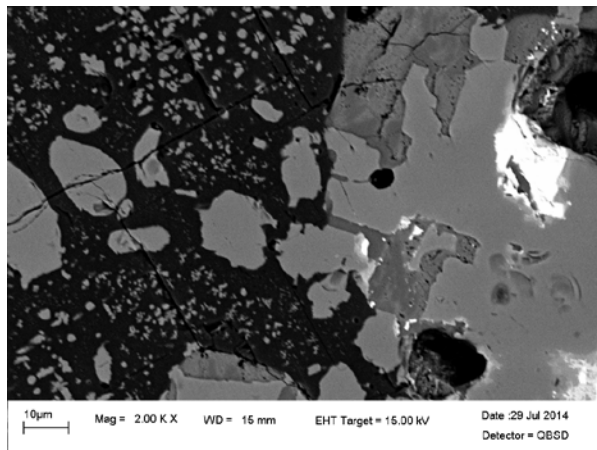
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

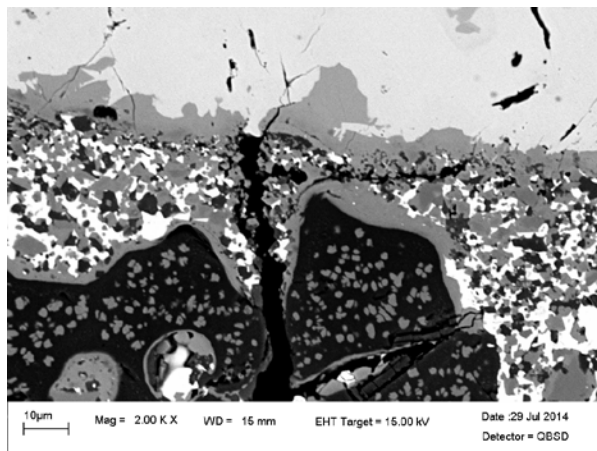
Liite 33: Näyte 5/192h lisäkuvat



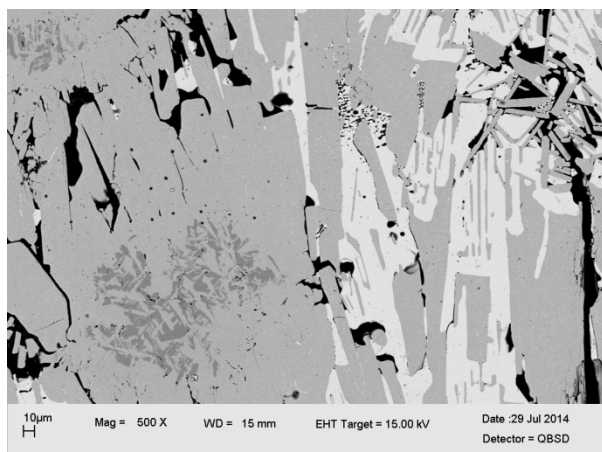
L 33, K 1: Näytteen 5/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 500x suurennos



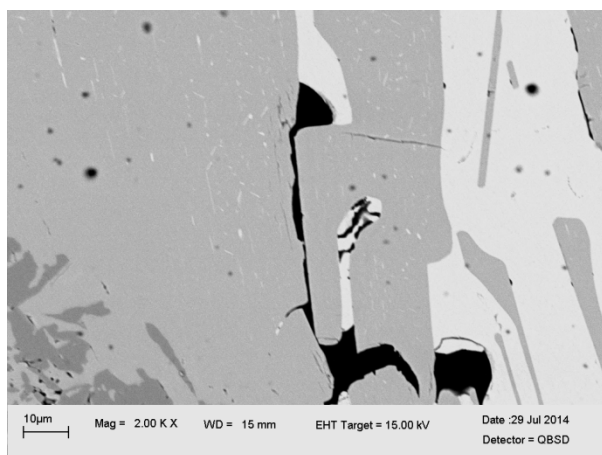
L 33, K 2: Näytteen 5/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 2000x suurennos



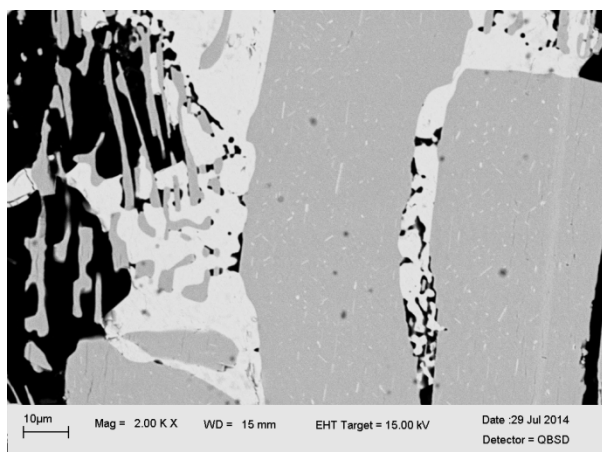
L 33, K 3: Näytteen 5/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 2000x suurennos



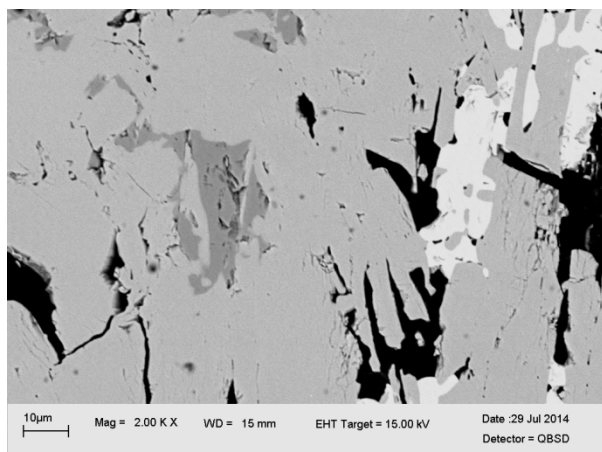
L 33, K 4: Näytteen 5/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 500x suurennos



L 33, K 5: Näytteen 5/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 2000x suurennos



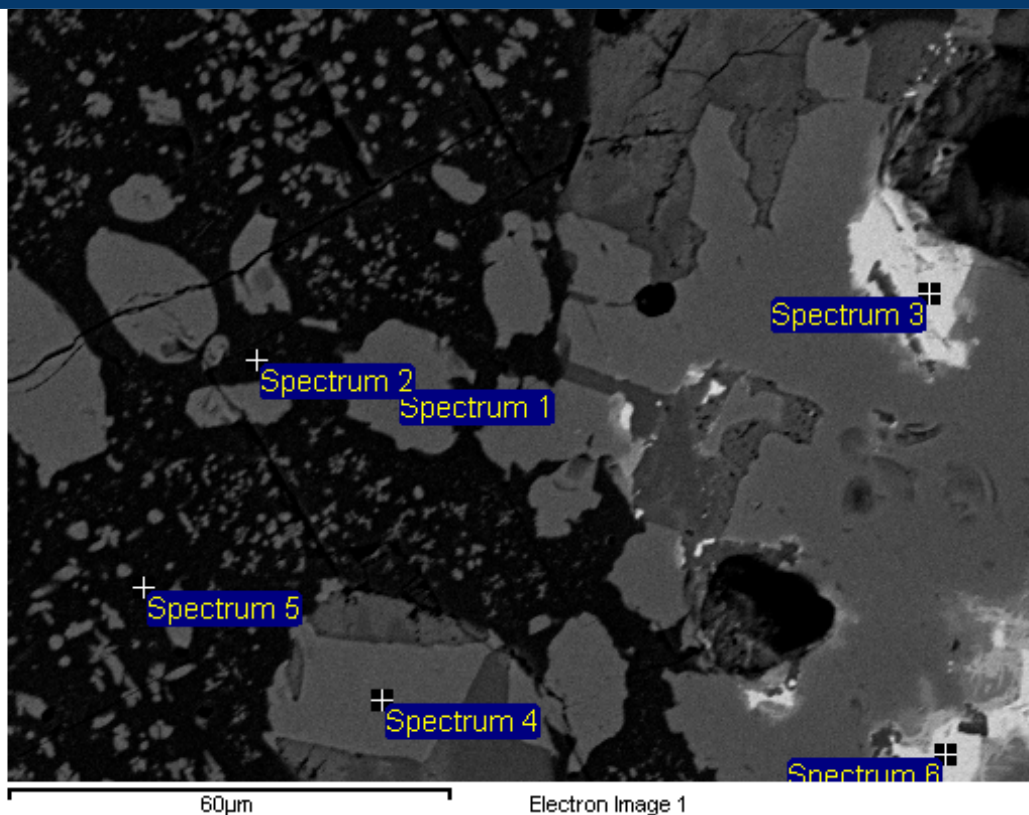
L 33, K 6: Näytteen 5/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 2000x suurennos



L 33, K 7: Näytteen 5/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 34: Näyte 5/192h alkuaineanalyysit

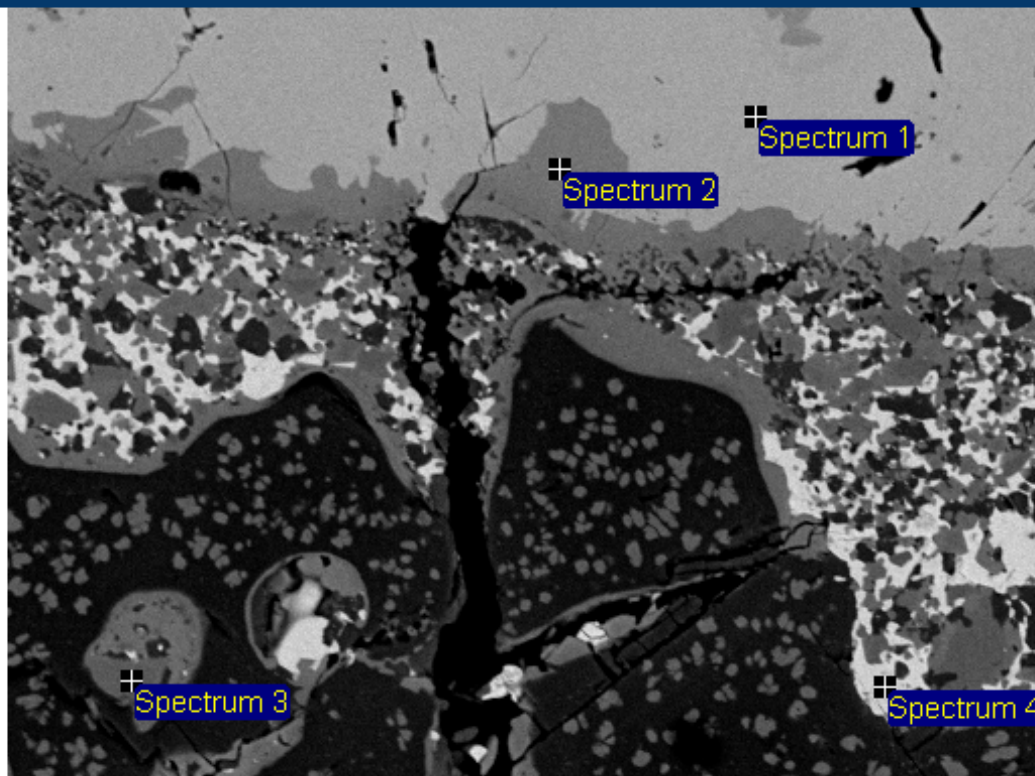
Kylmän pinnan kylmä reuna



Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Cr	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	37.03	14.09	7.79	29.19	13.63		101.72
Spectrum 2	Yes	39.55	59.67	0.13	1.33	3.00	0.95	104.62
Spectrum 3	Yes	9.27			1.00	1.13	81.32	92.72
Spectrum 4	Yes	36.25	13.85	7.55	22.41	20.28		100.33
Spectrum 5	Yes	39.34	60.42		1.02	2.33	0.29	103.40
Spectrum 6	Yes	11.55			1.15	2.15	95.24	110.10
Max.		39.55	60.42	7.79	29.19	20.28	95.24	
Min.		9.27	13.85	0.13	1.00	1.13	0.29	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli



60µm

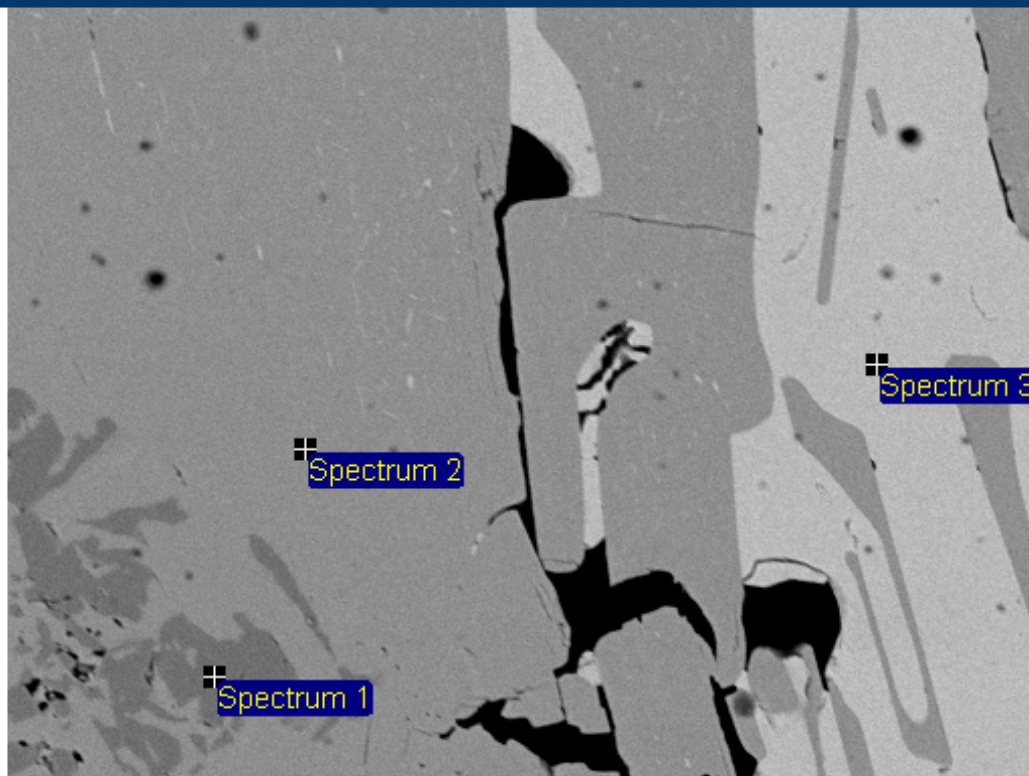
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	21.48		0.44				38.41	47.56	107.89
Spectrum 2	Yes	31.52	7.87	3.07			0.23	51.54	9.26	103.50
Spectrum 3	Yes	36.54	13.93	5.60	0.11	0.26	20.85	24.70	0.89	102.88
Spectrum 4	Yes	10.13					0.60	1.92	87.45	100.09
Max.		36.54	13.93	5.60	0.11	0.26	20.85	51.54	87.45	
Min.		10.13	7.87	0.44	0.11	0.26	0.23	1.92	0.89	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



60µm

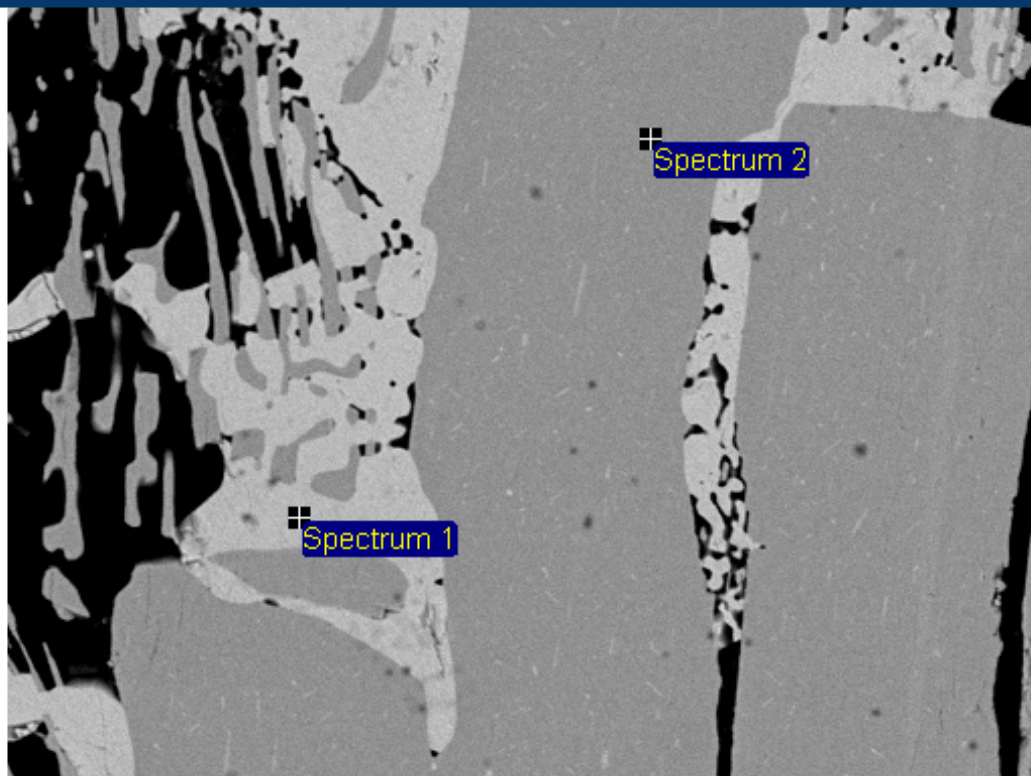
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	30.23	0.27	69.62	0.25	100.37
Spectrum 2	Yes	21.72	0.33	39.18	47.69	108.91
Spectrum 3	Yes	11.30		1.35	91.14	103.79
Max.		30.23	0.33	69.62	91.14	
Min.		11.30	0.27	1.35	0.25	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli



60µm

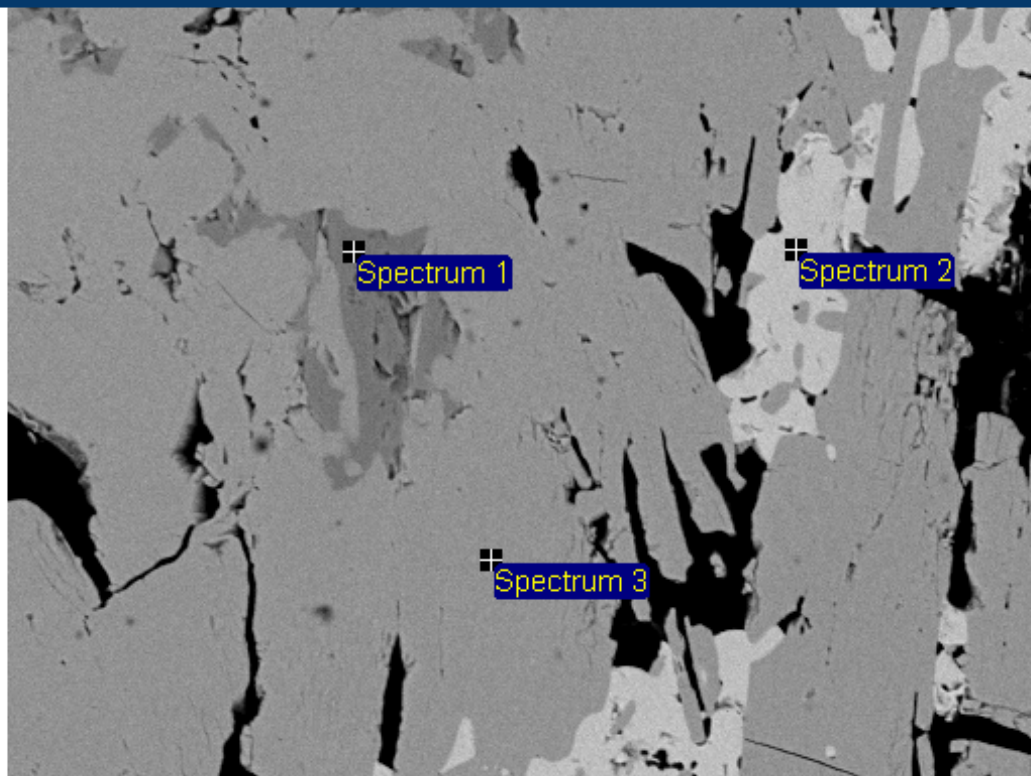
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	12.08	1.96	96.78	110.82
Spectrum 2	Yes	21.30	38.43	48.08	107.81
Mean		16.69	20.20	72.43	109.31
Std. deviation		6.52	25.78	34.43	
Max.		21.30	38.43	96.78	
Min.		12.08	1.96	48.08	

All results in weight%

Kuuma pinta



60µm

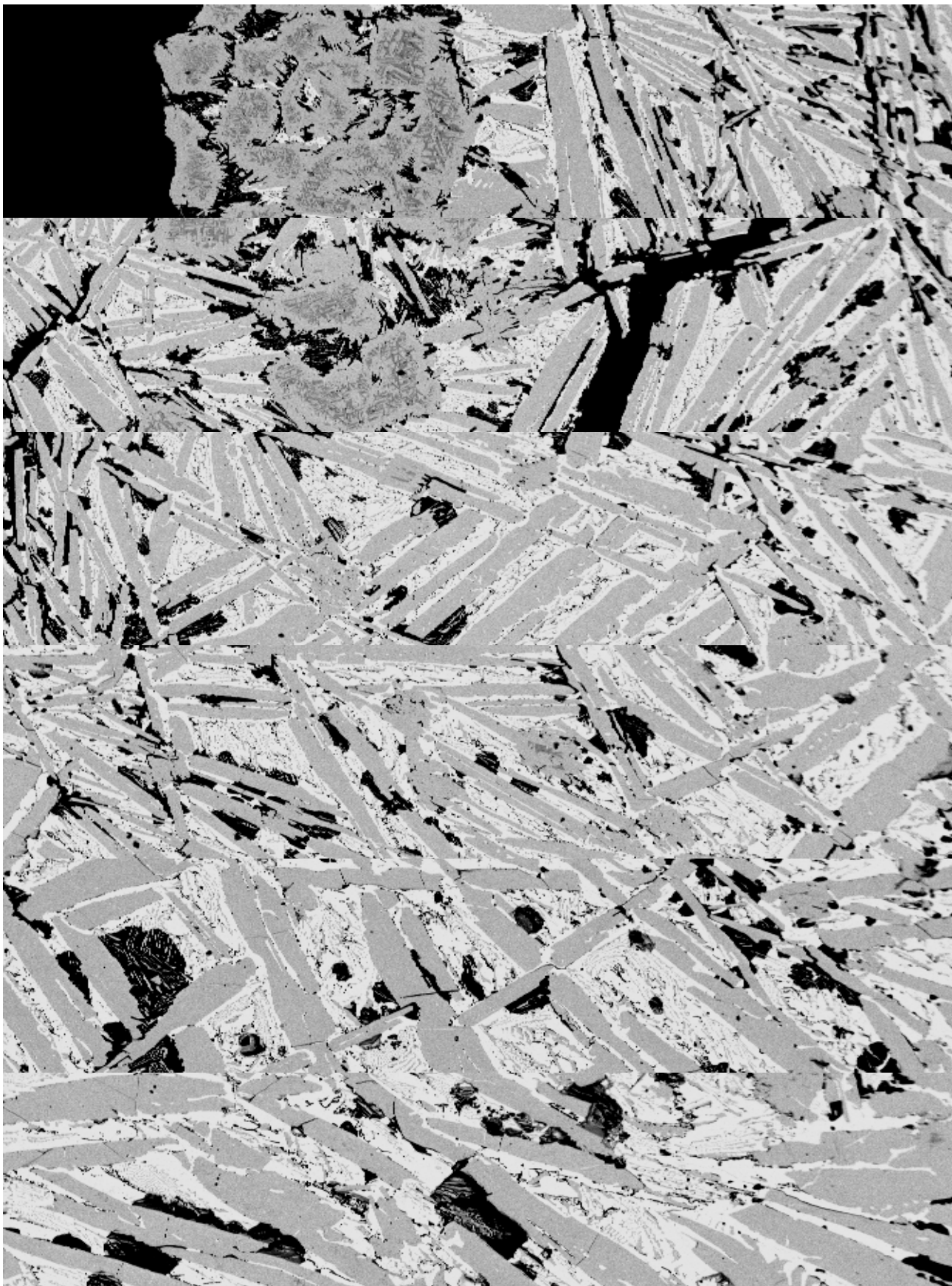
Electron Image 1

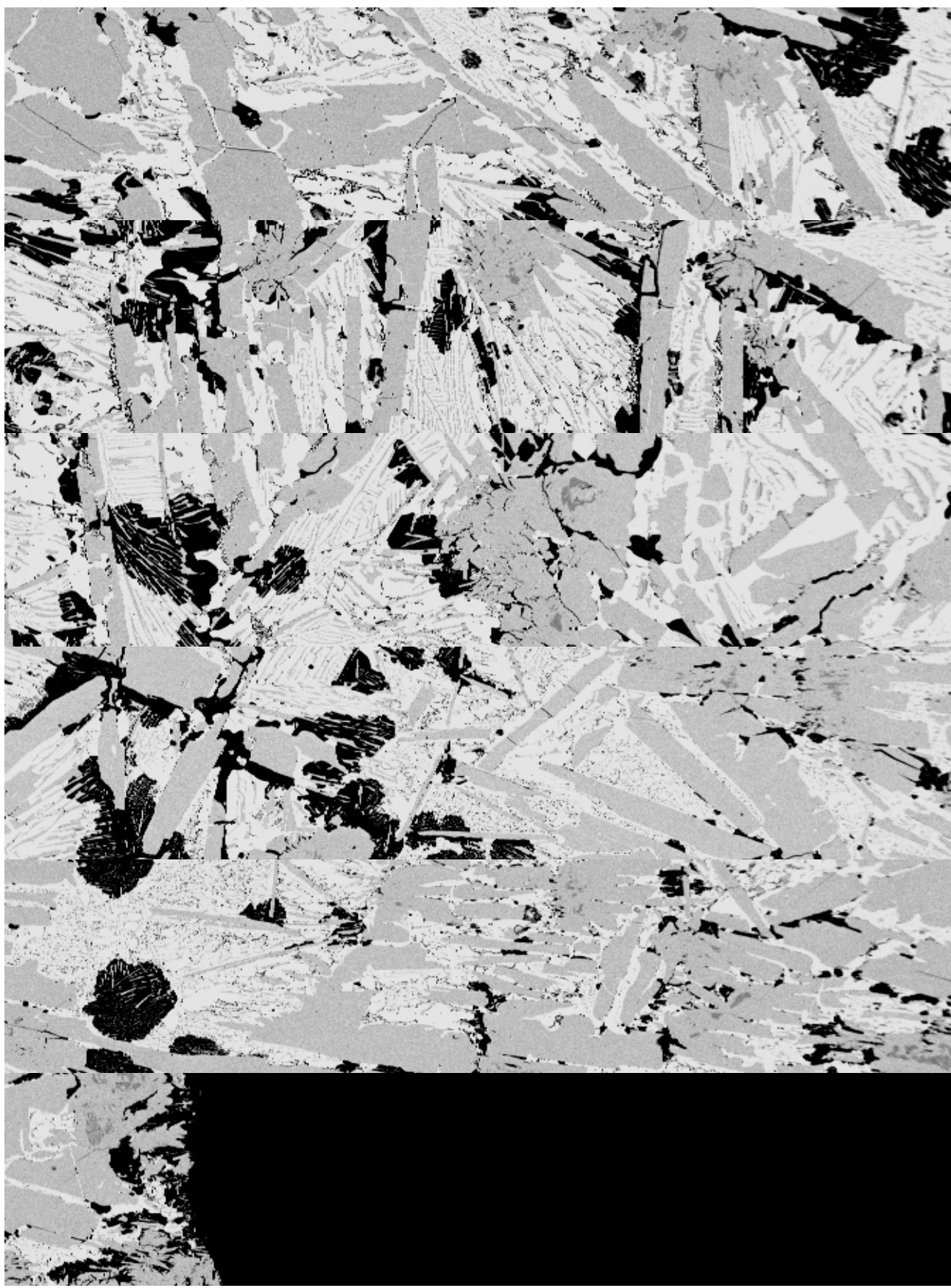
Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	30.41	70.00	0.30	100.71
Spectrum 2	Yes	10.86	2.89	92.51	106.26
Spectrum 3	Yes	21.19	38.68	47.50	107.37
Mean		20.82	37.19	46.77	104.78
Std. deviation		9.78	33.58	46.11	
Max.		30.41	70.00	92.51	
Min.		10.86	2.89	0.30	

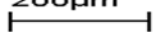
All results in weight%

Liite 35: Näyte 6/192h panoraama





200µm

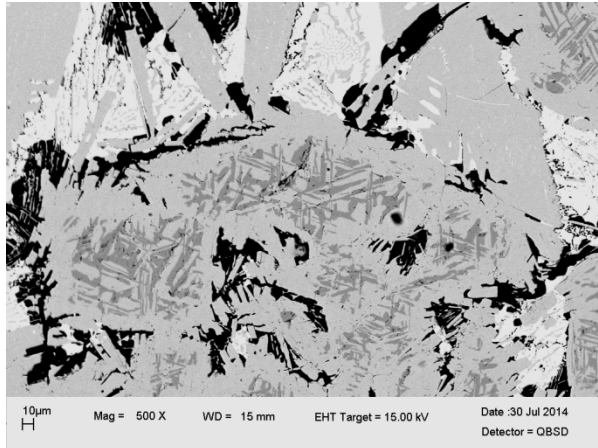


Mag = 100 X

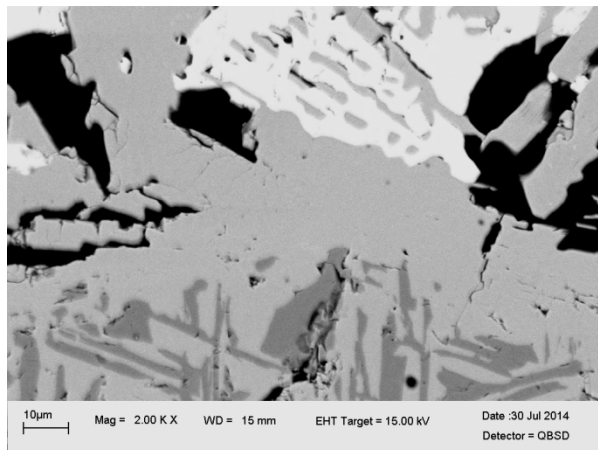
WD = 15 mm

EHT Target = 15.00 kV

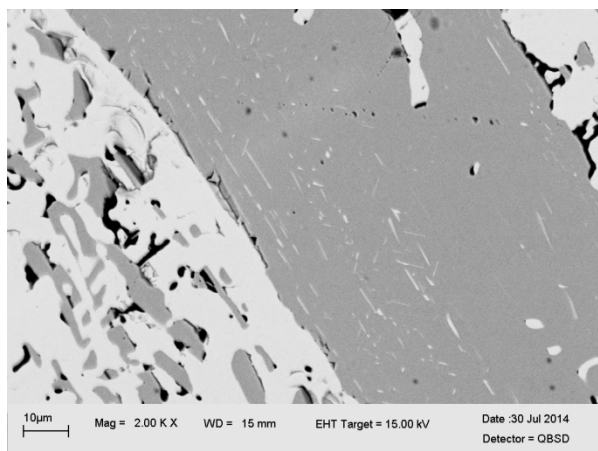
Liite 36: Näyte 6/192h lisäkuvat



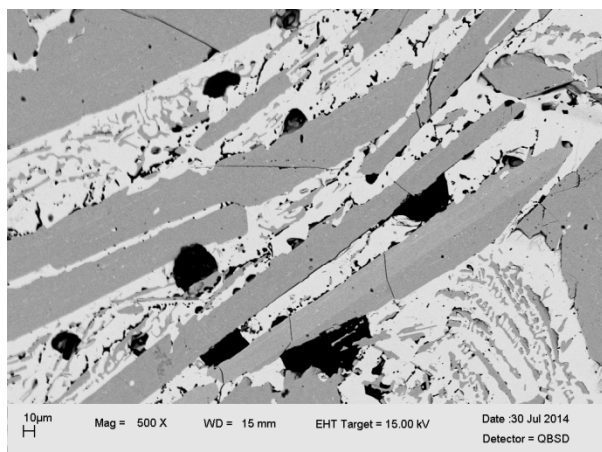
L 36, K 1: Näytteen 6/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 500x suurennos



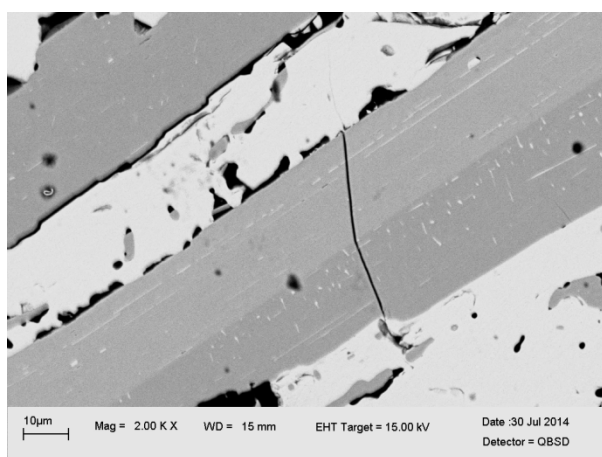
L 36, K 2: Näytteen 6/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kylmältä reunalta, 2000x suurennos



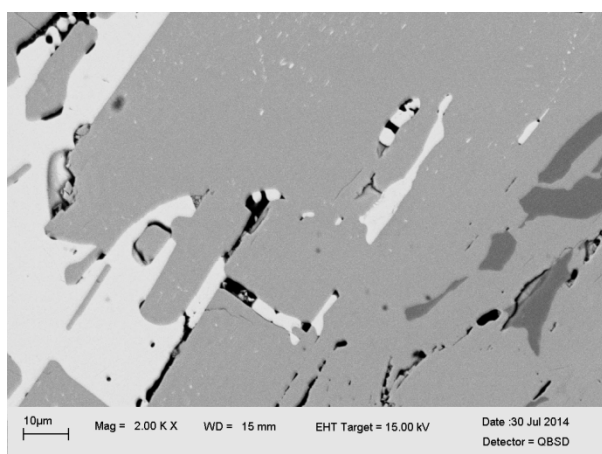
L 36, K 3: Näytteen 6/192h mikrorakennetta kylmän pinnan kuumalta puolelta, 2000x suurennos



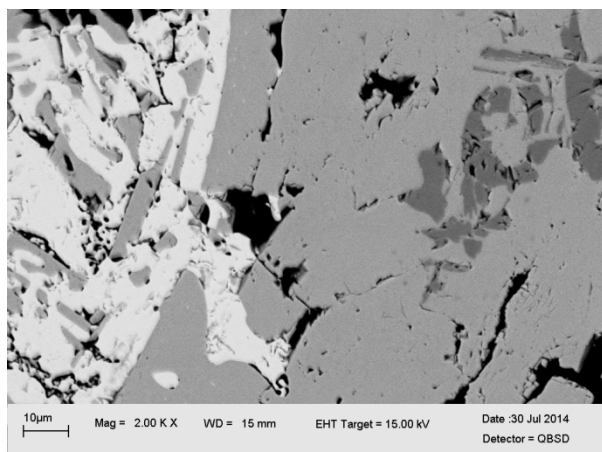
L 36, K 4: Näytteen 6/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 500x suurennos



L 36, K 5: Näytteen 6/192h mikrorakennetta keskivaiheen kylmältä puolelta, 2000x suurennos



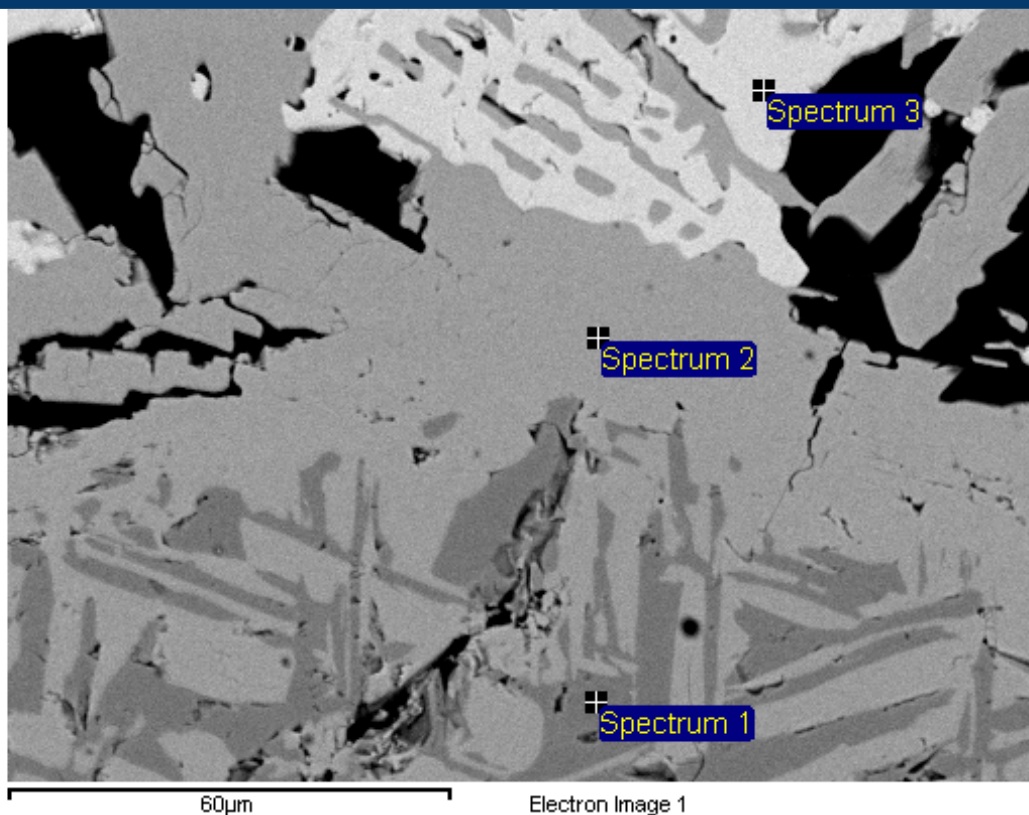
L 36, K 6: Näytteen 6/192h mikrorakennetta keskivaiheen kuumalta puolelta, 2000x suurennos



L 36, K 7: Näytteen 6/192h mikrorakennetta kuumalta pinnalta, 2000x suurennos

Liite 37: Näyte 6/192h alkuaineanalyysit

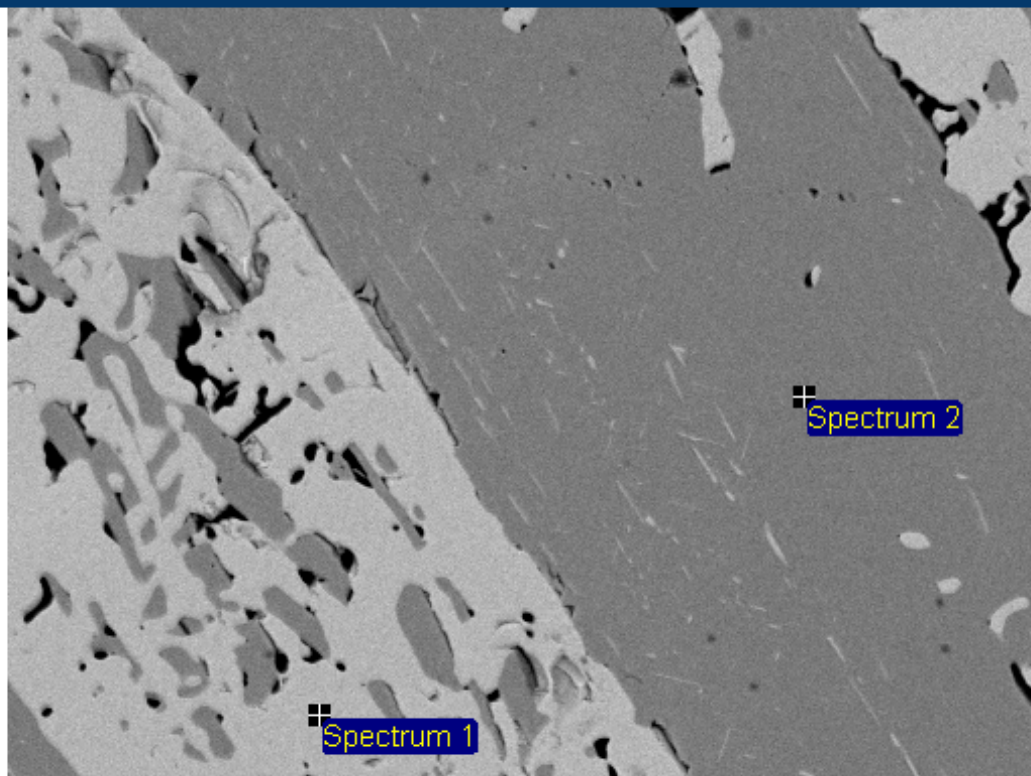
Kylmän pinnan kylmä reuna



Spectrum	In stats.	O	Al	Cr	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	31.68	0.65	0.13	69.81	0.07	102.35
Spectrum 2	Yes	22.40	0.25		38.74	48.77	110.17
Spectrum 3	Yes	11.65			2.50	95.21	109.35
Max.		31.68	0.65	0.13	69.81	95.21	
Min.		11.65	0.25	0.13	2.50	0.07	

All results in weight%

Kylmän pinnan kuuma puoli



60µm

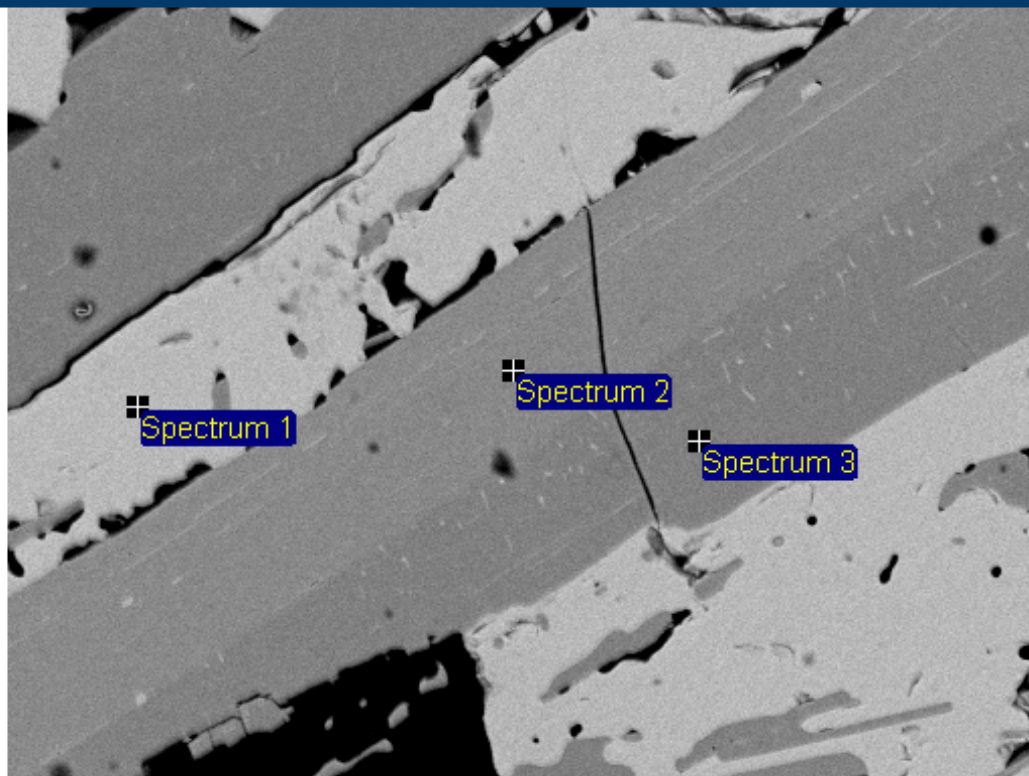
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	11.56		1.21	92.52	105.30
Spectrum 2	Yes	22.08	0.50	37.73	48.71	109.02
Max.		22.08	0.50	37.73	92.52	
Min.		11.56	0.50	1.21	48.71	

All results in weight%

Keskivaiheen kylmä puoli



60µm

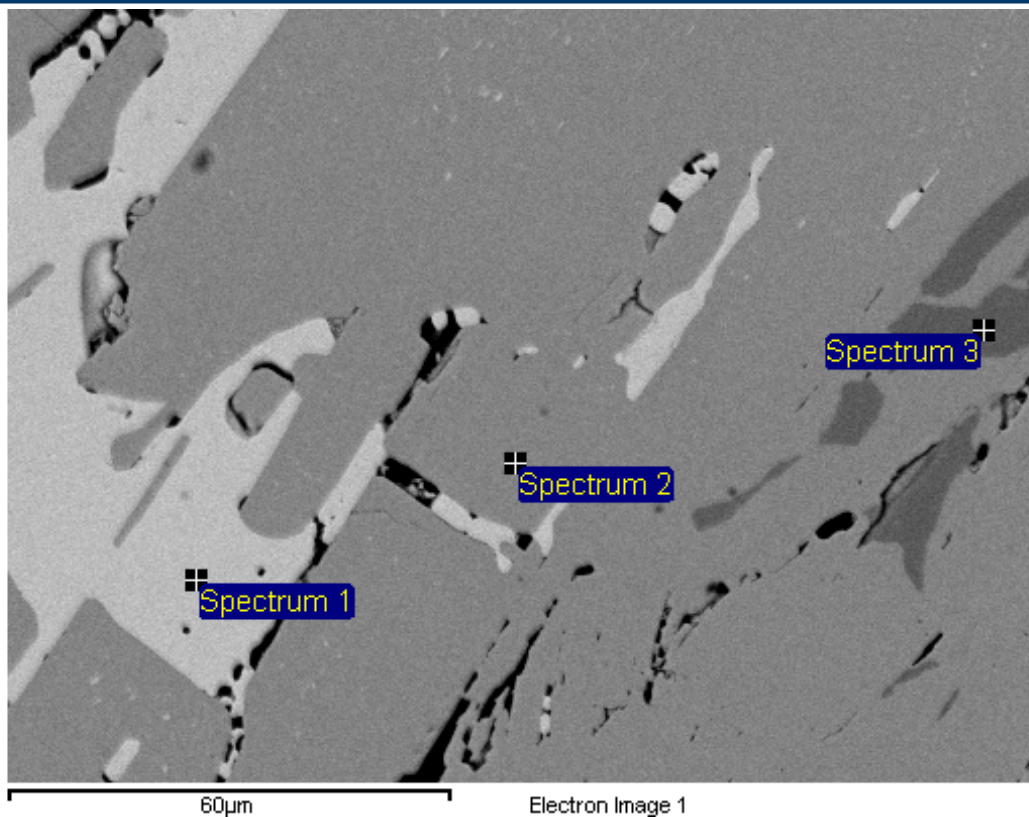
Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	11.88		1.87	94.65	108.40
Spectrum 2	Yes	22.51	0.41	38.29	49.37	110.58
Spectrum 3	Yes	21.95	0.22	37.39	50.15	109.71
Max.		22.51	0.41	38.29	94.65	
Min.		11.88	0.22	1.87	49.37	

All results in weight%

Keskivaiheen kuuma puoli

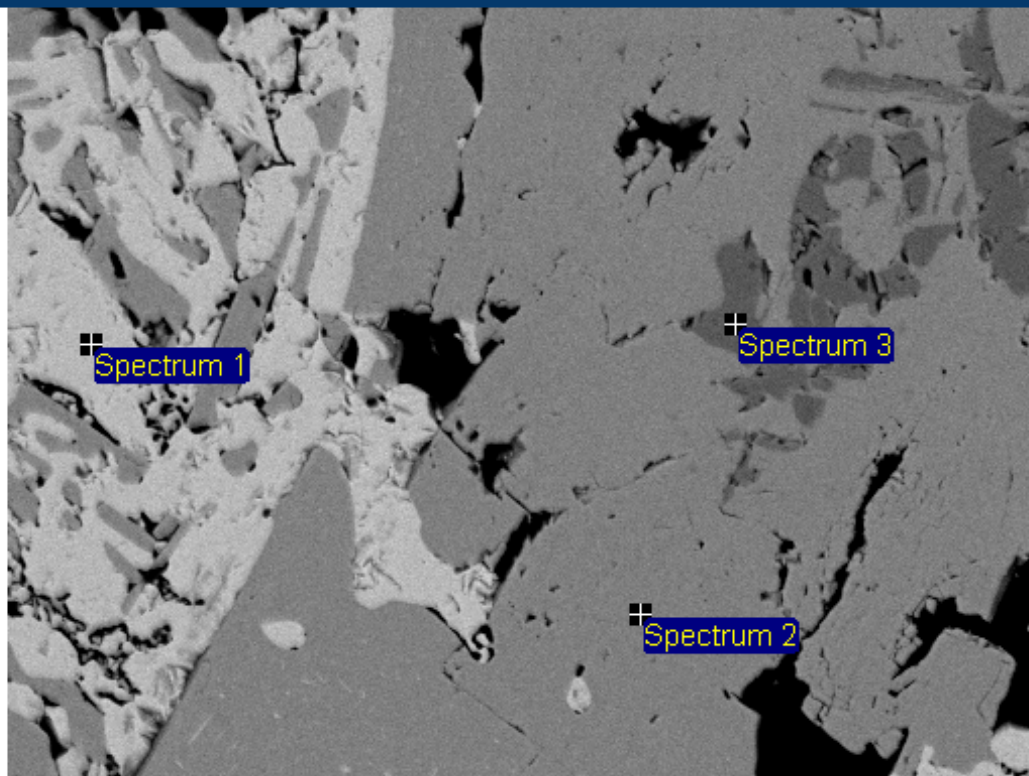


Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	11.65		1.48	93.10	106.23
Spectrum 2	Yes	21.92	0.23	38.39	48.35	108.89
Spectrum 3	Yes	32.02	0.32	69.71	0.37	102.41
Max.		32.02	0.32	69.71	93.10	
Min.		11.65	0.23	1.48	0.37	

All results in weight%

Kuuma pinta



60µm

Electron Image 1

Processing option : All elements analysed

Spectrum	In stats.	O	Al	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	11.14		1.16	90.12	102.41
Spectrum 2	Yes	21.50	0.27	38.43	47.13	107.33
Spectrum 3	Yes	30.61	0.38	68.79	0.31	100.09
Max.		30.61	0.38	68.79	90.12	
Min.		11.14	0.27	1.16	0.31	

All results in weight%